



HAL
open science

Fonctions d'onde locales dans le formalisme des liaisons fortes

Ramzi Ben Chamekh

► **To cite this version:**

Ramzi Ben Chamekh. Fonctions d'onde locales dans le formalisme des liaisons fortes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00826049

HAL Id: tel-00826049

<https://theses.hal.science/tel-00826049>

Submitted on 27 May 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



École Doctorale de Physique de la Région
Parisienne

THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PARIS VI

présentée par

Ramzi BEN CHAMEKH

**Fonctions d'onde locales dans le formalisme des
liaisons fortes**

Soutenue le 14 décembre 2012 devant le jury composé de :

M. Gérald BASTARD	ENS	Examineur
M. Marc-André DUPERTUIS	EPFL	Rapporteur
M. Yann-Michel NIQUET	CEA L_sim	Rapporteur
M. Dominique MAILLY	LPN	Directeur de thèse
M. Paul VOISIN	LPN	Invité
M. Jean-Marc JANCU	INSA-Rennes	Invité

Laboratoire de Photonique et de Nanostructures
Route de Nozay
91460 Marcoussis

École doctorale de Physique de la
Région Parisienne
4 place Jussieu
75 252 Paris cedex 05

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN-CNRS). Au cours de ce travail j'ai bénéficié d'une bourse d'ingénieur-doctorant réservée aux ressortissants des pays en développement (BDI-PED). Je tiens à remercier d'abord les responsables de l'Institut National de Physique du CNRS pour m'avoir accordé ce privilège, et les directeurs successifs du LPN, Jean-Yves Marzin et Dominique Mailly qui m'ont accueilli et encouragé.

Je voudrais aussi remercier tout particulièrement messieurs Fadhel Ben Cheikh Larbi, directeur de l'IPEST, et Fayçal Raouafi, qui ont été mes premiers encadrants et dont les nombreux contacts ont permis cette aventure. Leur aide et leur soutien continus m'ont été précieux.

J'adresse mes vifs remerciements à monsieur Marc-André Dupertuis et monsieur Yann-Michel Niquet pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, et à monsieur Gérald Bastard, pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Dominique Mailly a bien voulu, malgré ses nombreuses responsabilités, être mon directeur de thèse : je le remercie de sa patience et de son intérêt pour mon travail.

Jean-Marc Jancu et Paul Voisin m'ont proposé ce sujet, et ont encadré ma thèse au quotidien. Je leur exprime mon immense gratitude pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, pour leur confiance, leur attention et leur disponibilité. J'ai beaucoup appris à leur côté.

J'adresse mes remerciements également à Mikhail Nestoklon, Olivier Krebs et Jacky Even pour le temps qu'ils m'ont accordé. Nos discussions scientifiques m'ont souvent aidé au cours de ce travail.

Je tiens finalement à exprimer mes remerciements à tous les membres du groupe GOSS, les permanents : Jacqueline Bloch, Pascale Senellart, Loic Lanco et Alberto Amo pour leur aide et leur amitié, ainsi qu'aux postdocs et aux thésards qui se sont succédés : Adrien Dousse, Esther Wertz, Emile Benjamin, Cherif Belacel, Lydie Ferrier, Jan Suffczynski, Vivien Loo, Dimitrii Taneze, Emmanuel Baudin, Christophe Arnold et Hai son Nguyen pour leur contribution à l'ambiance et à la bonne humeur.

Je remercie aussi tous les membres du LPN, et plus particulièrement les services administratifs et informatique sans qui rien ne pourrait fonctionner.

Enfin, mes derniers remerciements iront à ma famille, en particulier mes parents et mon frère, à qui je dédie ce travail, ainsi qu'à tous mes amis. Ils ont toujours été là pour moi dans les moments difficiles.

Résumé

Bien que la méthode des liaisons fortes avec son modèle $sp^3d^5s^*$ représente l'état de l'art des calculs des propriétés électroniques et optiques des nanostructures à base de semiconducteurs, elle souffre d'un grave défaut : la forme spatiale des fonctions de base est inconnue, ce qui empêche le calcul des effets de corrélations entre quasi-particules. Nous avons proposé dans ce travail une méthode d'interpolation des fonction d'ondes mono-électroniques qui complète sur ce point la théorie des liaisons fortes. Cette méthode consiste à partir d'une base d'orbitales atomiques (dans la pratique, des orbitales de Slater) dotée de paramètres d'écrantage ajustables et de mettre en œuvre une procédure d'orthogonalisation de Löwdin pour obtenir une base de projection de l'Hamiltonien des liaisons fortes. Ensuite, nous avons utilisé une procédure d'optimisation pour ajuster les paramètres d'écrantage de la base de départ de telle sorte que les propriétés optiques calculées à partir de l'Hamiltonien des liaisons fortes et celles calculées à partir des fonctions d'onde coïcident. Les résultats de cette une approche auto-cohérente ont été comparés à ceux des calculs *ab initio* et de la méthode des pseudopotentiels empiriques.

Un premier test de la qualité des fonctions d'onde obtenues, ainsi qu'une application de la méthode, ont été réalisés en calculant les interactions de Coulomb directe et d'échange entre des paires électron-trou dans le GaAs massif. Nous avons ainsi obtenu la courbe de dispersion de la structure fine des excitons, en traitant sur un pied d'égalité tous les ingrédients du problème : détails de la dispersion mono-électronique tels que le warping de la bande de valence et les splittings de spin des électrons et des trous, interaction de Coulomb directe et interactions d'échange à courte et longue portée. Nos résultats sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales de l'énergie de liaison et du splitting longitudinal-transverse.

Mots-clefs

Liaisons fortes, *ab initio*, semiconducteurs, fonctions d'onde, interaction d'échange, exciton.

Local wavefunctions in the tight-binding theory

Abstract

The energy band interpolation is a well known problem in solid state theory. It is often disconnected from the consideration of wavefunctions, in particular in the very popular k.p and tight-binding approaches. However, the local wavefunction is also important since the matrix elements of different operators in real space constitute the basic ingredient to evaluate many physical observables. This is particularly true when one tries to evaluate interactions (in particular, short range interactions) between quasi-particles. In the empirical tight binding method, the single-electron wavefunctions are developed on a basis of orbitals whose spatial form is not taken into account in the construction of the Hamiltonian. This work addresses this theoretical problem that remained open since the pioneering work of Slater and Koster (1954). We take as a starting point a basis of atomic orbitals (in practice, Slater orbitals) with adjustable screening coefficients. We calculate the overlap matrix between the different functions of the basis and obtain a new, orthogonal basis using the Löwdin orthogonalization procedure. The projections of the Hamiltonian eigenstates on the new basis give the electronic Bloch functions, which are then used to compute the momentum matrix elements in real space, that are iteratively compared with their k-space counterpart. This method allows a self-consistent fitting of the screening coefficients of starting atomic orbitals, therefore complements the tight-binding theory with a description of local wavefunctions. Our results compare satisfactorily with results of *ab initio* and empirical pseudo-potential calculations. Beyond semiconductor nanostructures, this work is a fundamental step toward modeling many-body effects from post-processing wave-functions within the Slater and Koster theory. A first test of this approach was made by computing the fine structure of excitons in bulk GaAs. We have calculated the dispersion of exciton fine structure, treating on equal footing all the ingredients of the problem, from details of the single particle dispersions (valence band warping, electron and hole spin splittings) to direct and exchange Coulomb interactions. Our results are in very good agreement with experimental values of exciton binding energy and longitudinal-transverse splitting.

Keywords

Tight-binding, *ab initio*, semiconductors, wavefunctions, exchange interaction, exciton.

Table des matières

Introduction	9
1 La méthode des liaisons fortes	11
1.1 Formalisme	11
1.1.1 Hamiltonian en liaisons fortes	13
1.1.2 Approximation à deux centres	14
1.1.3 Structure blende de zinc	15
1.2 Les différentes bases	17
1.2.1 Modèle sp^3	18
1.2.2 Modèle sp^3s^*	19
1.3 Conclusion	22
2 Le modèle $sp^3d^5s^*$ et sa paramétrisation	23
2.1 Description du modèle	23
2.2 Propriétés optiques	26
2.2.1 Champ électro-magnétique en liaisons fortes	28
2.2.2 Limite du cristal dilué et invariance de jauge	29
2.2.3 Fonction diélectrique	31
2.3 Conclusion	33
3 Les fonctions de base	35
3.1 Définition du problème	35
3.2 Choix des orbitales de Slater	37
3.3 Calcul du recouvrement entre orbitales de Slater	38
3.4 Calcul du moment dipolaire entre orbitales de Slater	43
3.5 Orbitales de Löwdin	44
3.6 Conclusion	48
4 Modélisation des fonctions de Bloch à partir de différents modèles théoriques	51
4.1 Méthode des Pseudo-potentiels empiriques	51
4.2 Méthode Ab initio	55
4.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	55
4.2.2 L'approximation de la densité locale (LDA)	58
4.2.3 L'approximation GW	59
4.3 Méthode des liaisons fortes	61
4.3.1 Optimisation : Algorithme génétique	61

4.3.2	Invariance de jauge	63
4.3.3	Moments dipolaires et fonctions d'onde	67
4.4	Conclusion	74
5	Effets excitoniques	75
5.1	Théorie générale de l'exciton	75
5.2	Interactions électron-trou en liaisons fortes	77
5.3	Calcul des éléments de matrice de Coulomb dans une base d'orbitales de Slater	79
5.4	Structure fine de l'exciton	83
5.4.1	Exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_7$	84
5.4.2	Exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$	86
5.5	Conclusion	88
	Conclusion	91
A	Evaluation numérique de la fonction $G_s(v)$	93
B	Dépendance angulaire des opérateurs dans la méthode des liaisons fortes	95
C	Nanoplaquettes de CdSe	99
	Table des figures	103
	Liste des tableaux	105
	Bibliographie	107

Introduction

Les grandes avancées technologiques en matière de machines de calcul de plus en plus puissantes¹ ainsi que le développement de méthodes théoriques dans le domaine de la physique des solides permettent l'investigation, l'explication et la prédiction des propriétés physiques de nouveaux dispositifs à base de semiconducteurs. Les méthodes théoriques existantes peuvent être séparées en deux groupes. D'une part les méthodes *ab initio* qui consistent à résoudre directement l'équation de Schrödinger. En réalité une partie de l'Hamiltonien est approximée et tenir compte des effets de corrélation est très coûteux en terme d'effort computationnel (actuellement la méthode est limitée à quelques milliers d'atomes), ce qui rend impossible l'étude de nanostructures telles que les boîtes quantiques qui en contiennent quelques millions. D'autre part, il y a les méthodes empiriques parmi lesquelles on peut distinguer les méthodes non-atomistiques, la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ [1] et la méthode des pseudopotentiels empiriques [2]. La théorie $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ a été très largement utilisée dans le contexte de la physique des puits quantiques de semiconducteurs. Elle reste extrêmement populaire, en partie à cause de sa capacité explicative. Elle souffre cependant de deux insuffisances qui sont problématiques dans la limite des nanostructures : elle néglige le détail, et en particulier les symétries à l'échelle de la liaison chimique, d'une part, et sa validité quantitative est limitée à des vecteurs d'onde de l'ordre de un dixième de la zone de Brillouin. Et les méthodes atomistiques, telle que la méthode des liaisons fortes initialement proposée par Slater et Koster [3] et la méthode des pseudopotentiels atomistiques développée par Mader et Zunger [4].

Dans ce mémoire, nous nous concentrerons sur la méthode des liaisons fortes. Déclinée dans le cadre du modèle à base étendue $sp^3d^5s^*$, elle représente l'état de l'art de calcul des propriétés électroniques et optiques des matériaux semiconducteurs [5]. En effet, jusqu'à $10eV$ au dessus du niveau de Fermi, les résultats obtenus donnent la meilleure correspondance avec l'expérience en termes de niveaux d'énergie, de dispersion des bandes, de moments dipolaires, de splitting de spin et de potentiels de déformation. Cependant, cette méthode ne permet pas de décrire les fonctions d'onde mono-électroniques puisque la forme spatiale des fonctions de base n'est pas connue. Ces fonctions d'onde représentent un ingrédient essentiel dans le calcul des interactions d'échange qui joue un rôle important dans la détermination des propriétés optiques des nanostructures à base de semiconducteurs.

L'objectif de ce travail est de surmonter ce problème théorique posé depuis la première formulation de la méthode des liaisons fortes en construisant une base d'orbitales de Löwdin [6] respectant toutes les exigences théoriques de la méthode et qui

servira de base de projection des vecteurs propres de l'Hamiltonien. Notre stratégie pour réaliser cette tâche consiste à partir d'une base d'orbitales de Slater [7], avec des paramètres d'écrantage ajustables, et de l'orthogonaliser pour obtenir une base d'orbitales de Löwdin. Ensuite, nous avons optimisé les paramètres d'écrantage pour s'assurer que les fonctions d'onde obtenues reproduisent les propriétés optiques des matériaux étudiés. Au cours de ce travail, le germanium **Ge** et l'arséniure de gallium **GaAs** massif serviront de prototypes au modèle que nous proposons, et un premier test sur les effets de corrélations Coulombiennes dans ces matériaux sera effectué.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

Dans le chapitre 1 nous rappellerons le formalisme de la méthode des liaisons fortes et nous présenterons l'évolution chronologique de cette méthode à travers les modèles sp^3 et sp^3s^* en discutant les principaux résultats et en expliquant les raisons qui ont poussé à l'augmentation de la base pour arriver au modèle $sp^3d^5s^*$.

Le second chapitre contient un développement complet du modèle $sp^3d^5s^*$. Nous présenterons les résultats obtenus par ce modèle concernant les propriétés électroniques et optiques du Ge et du GaAs massifs, et nous discuterons les approximations utilisées pour remonter aux moments dipolaires et spécialement la question de la limite du cristal dilué et celle de l'invariance de jauge.

Ensuite, nous présenterons la première étape du calcul des fonctions d'onde en donnant la définition des orbitales de Slater atomiques et en développant le calcul analytique complet des éléments de matrice de recouvrement, puis en présentant la procédure d'orthogonalisation de Löwdin. Une base d'orbitales de Löwdin obtenue pour des paramètres d'écrantage arbitraires sera présentée et comparée à la base d'orbitales de Slater atomiques.

Dans le chapitre 4 nous donnerons une brève présentation des autres méthodes théoriques permettant de remonter aux fonctions d'onde mono-électroniques (méthode des pseudopotentiels empiriques et méthode de la fonctionnelle de la densité). Puis nous présenterons la méthode d'optimisation utilisée pour trouver les paramètres d'écrantage qui reproduisent au mieux les propriétés optiques du GaAs massif. Et nous comparerons les fonctions d'onde obtenues avec les résultats **PPE** et *ab initio*.

Enfin, un premier test de la qualité des fonctions d'onde mono-électroniques est réalisé en calculant la structure fine des excitons en centre de zone de Brillouin dans le GaAs massif. Ceci passe par le calcul des intégrales de Coulomb dans une base d'orbitales de Slater et la résolution numérique de l'équation de Bethe-Salpeter. Les résultats seront comparés à d'autres résultats théoriques et aux résultats expérimentaux.

1. Le record à ce jour est détenu par la "IBM sequoia" installée au Lawrence Livermore National Laboratory avec une performance de 16.32 petaflops et plus de 98000 nœuds de calcul

Chapitre 1

La méthode des liaisons fortes

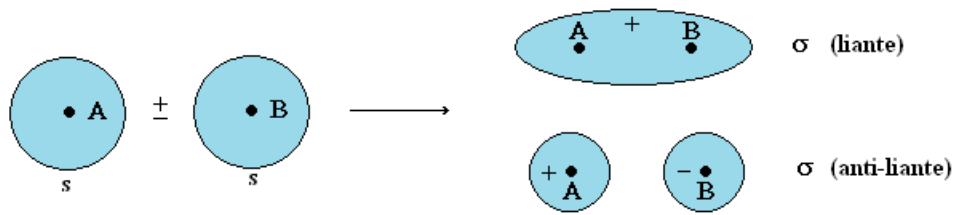
Parmi les méthodes théoriques les plus utilisées dans la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique, on trouve la méthode des liaisons fortes, proposée en 1954 par Slater et Koster[3]. Plusieurs implémentations permettant des calculs numériques des propriétés électroniques et optiques en ont découlé. Nous présentons dans un premier temps cette méthode ainsi que son évolution au cours des années tout en comparant ses avantages et ses limites avec ceux des méthodes pseudopotentiels et *ab initio*. Le but de ce chapitre introductif étant principalement pédagogique, nous nous bornerons à l'approximation négligeant le couplage spin-orbite.

1.1 Formalisme

L'idée de base de la méthode des liaisons fortes découle de la méthode des orbitales moléculaires de Hückel (HMO) qui permet de décrire la formation d'orbitales moléculaires ainsi que leurs énergies[8, 9, 10, 11]. Afin de comprendre cette approche, considérons un modèle simple constitué de deux atomes identiques placés l'un à coté de l'autre sur l'axe Oz . Lorsque les deux atomes sont suffisamment proches pour que leurs orbitales se recouvrent, ils forment une molécule diatomique. L'interaction entre les deux orbitales atomiques donne deux nouvelles orbitales moléculaires, l'une symétrique par rapport à la permutation des deux atomes, appelée orbitale liante, la deuxième antisymétrique, appelée orbitale anti-liante (Fig1.1). Lorsque les orbitales atomiques considérées sont de symétrie p , il existe deux manières de recouvrement : si elles se recouvrent selon leur axe, elles forment une liaison σ , si elles se recouvrent perpendiculairement à leur axe, elles forment une liaisons π (Fig1.2). La méthode de Hückel permet aussi de déterminer les énergies des orbitales moléculaires. En effet, posant V le potentiel d'interaction des orbitales atomiques des deux atomes considérés, l'Hamiltonien du système exprimé dans la base formée par les deux orbitales atomiques s'écrit donc :

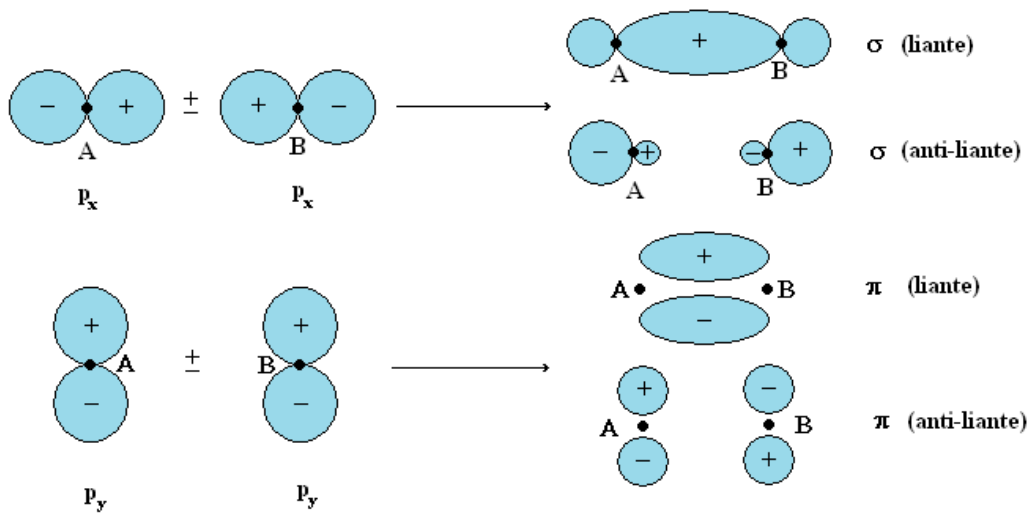
$$H = \begin{pmatrix} E_s & V \\ V & E_s \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

où E_s est l'énergie de l'orbitale atomique. Les énergies propres de l'Hamiltonien sont $E_s - V$ qui correspond à l'état liant et $E_s + V$ celle de l'état anti-liant. Lorsque les deux orbitales atomiques ont des énergies différentes E_s^a et E_s^b , les énergies des

FIGURE 1.1 – Recouvrement de deux orbitales de symétries s

états moléculaires, calculées de la même façon, sont $E_s^b + \Delta E - \sqrt{V^2 + \Delta E^2}$ et $E_s^a - \Delta E + \sqrt{V^2 + \Delta E^2}$ où $E_s^a > E_s^b$ et $\Delta E = (E_s^a - E_s^b)/2$.

Nous avons présenté ci-dessus le cas le plus simple où la base considérée n'est formée que d'une orbitale par atome. Considérons maintenant, et avant de passer au cas d'un cristal, le cas où les électrons de valence des deux atomes occupent des orbitales de type s et p . Nous allons démontrer qu'un nombre limité de potentiels d'interaction suffit à la description du système. Les différentes orbitales atomiques peuvent être exprimées comme le produit d'une fonction d'onde radiale $R(r)$ et d'une harmonique sphérique $Y_l^m(\theta, \phi)$. Les deux atomes étant situés sur l'axe Oz , l'angle polaire ϕ est le même pour les deux, considérons une orbitale $|\Psi\rangle$ du premier atome et une orbitale $|\Phi\rangle$ du second, proportionnelles respectivement à $Y_l^m(\theta, \phi)$ et $Y_l^m(\theta', \phi)$. Puisque l'Hamiltonien H du système a une symétrie cylindrique autour de l'axe Oz , le potentiel d'interaction $\langle \Psi | H | \Phi \rangle$ est proportionnel à l'intégrale polaire $\int_0^{2\pi} \exp[i(m - m')\phi] d\phi$, qui s'annule lorsque $m \neq m'$. Il n'existe donc que quatre potentiels d'interaction non nuls et linéairement indépendants entre des électrons

FIGURE 1.2 – Recouvrement de deux orbitales de symétries p

occupant des orbitales de symétrie s et p :

$$\begin{aligned} \langle s|H|s \rangle = ss\sigma \quad ; \quad \langle s|H|p_z \rangle = sp\sigma \\ \langle p_z|H|p_z \rangle = pp\sigma \quad \text{et} \quad \langle p_x|H|p_x \rangle = \langle p_y|H|p_y \rangle = pp\pi \end{aligned} \quad (1.2)$$

Le concept présenté précédemment peut s'étendre au cristal, en considérant que les orbitales de chaque atome ne se recouvrent qu'avec les orbitales des atomes voisins, ce qui est une approximation raisonnable pour la majorité des solides. Les nouveaux états électroniques formés sont donc des combinaisons linéaires de toutes les orbitales des atomes formant le cristal. En nous basant sur cette formulation des états électroniques, nous allons exprimer l'Hamiltonien en liaisons fortes.

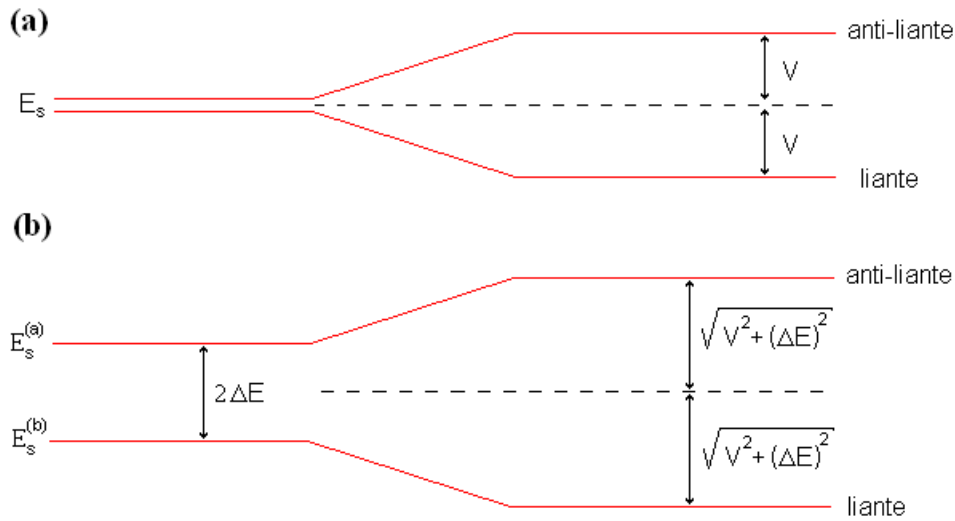


FIGURE 1.3 – Effet du recouvrement des orbitales sur les niveaux d'énergie

1.1.1 Hamiltonian en liaisons fortes

Afin d'exprimer l'Hamiltonien des liaisons fortes d'un cristal, nous allons d'abord définir quelques notations. La position d'un atome l situé dans la cellule primitive j sera décomposée en $\mathbf{r}_{jl} = \mathbf{R}_j + \mathbf{r}_l$ où \mathbf{R}_j représente la position de la j ème cellule primitive. Soit $h_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl})$ l'Hamiltonien de l'atome isolé situé à \mathbf{r}_{jl} , l'équation de Schrödinger correspondant à ce système s'écrit :

$$h_l \phi_{ml}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) = E_{ml} \phi_{ml}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) \quad (1.3)$$

Où E_{ml} et $\phi_{ml}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl})$ sont le niveau d'énergie et la fonction d'onde de l'état atomique indexé par m . Il s'ensuit que l'Hamiltonien H du cristal est la somme des Hamiltoniens atomiques et d'un terme H_{int} décrivant l'interaction entre les différents atomes. Dans ce qui suit, nous considérons que le dernier terme est assez faible pour qu'il soit traité par une méthode perturbative. Ainsi, l'Hamiltonien non perturbé du

crystal s'écrit :

$$H_0 = \sum_{j,l} h_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) \quad (1.4)$$

Les fonctions d'ondes non perturbées s'écrivent comme une combinaison linéaire des fonctions d'ondes atomiques (somme de Bloch) :

$$\Phi_{lm\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(i\mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{k}) \phi_{ml}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) \quad (1.5)$$

Où N représente le nombre de cellules primitives du cristal. Les états propres $\Psi_{\mathbf{k}}$ de l'Hamiltonien H s'écrivent comme des combinaisons linéaires des fonctions de bases $\Phi_{lm\mathbf{k}}$:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{m,l} C_{ml} \Phi_{lm\mathbf{k}} \quad (1.6)$$

En projetant l'équation de Schrödinger sur les différents éléments de la base $\Phi_{lm\mathbf{k}}$, nous obtenons un ensemble d'équations linéaires en C_{ml} :

$$\sum_{m,l} (H_{ml,m'l'} - E_{\mathbf{k}} \delta_{mm'} \delta_{ll'}) C_{m'l'} = 0 \quad (1.7)$$

Où $H_{ml,m'l'}$ représente l'élément de matrice $\langle \Phi_{lm\mathbf{k}} | H | \Phi_{l'm'\mathbf{k}} \rangle$ et $E_{\mathbf{k}}$ sont les énergies propres de l'Hamiltonien H . En remplaçant les fonctions d'ondes atomiques $\Phi_{lm\mathbf{k}}$ définis en 1.5 dans l'expression de l'élément de matrice $\langle \Phi_{lm\mathbf{k}} | H | \Phi_{l'm'\mathbf{k}} \rangle$ et $E_{\mathbf{k}}$, on obtient :

$$H_{ml,m'l'} = \sum_j^N \sum_{j'}^N \frac{\exp[i(\mathbf{r}_{jl} - \mathbf{r}_{j'l'}) \cdot \mathbf{k}]}{N} \times \langle \phi_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) | H | \phi_{l'm'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j'l'}) \rangle \quad (1.8)$$

$$= \sum_j^N \exp[i(\mathbf{r}_{jl} - \mathbf{r}_{0l'}) \cdot \mathbf{k}] \times \langle \phi_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) | H | \phi_{l'm'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0l'}) \rangle \quad (1.9)$$

Puisque la forme spatiale des orbitales de Löwdin $\phi_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl})$ n'est pas connue, il n'est pas possible de calculer exactement les différents éléments de matrice $H_{ml,m'l'}$. L'approche des liaisons fortes, proposée par Slater et Koster, consiste à considérer ces éléments de matrice comme des paramètres ajustables pour reproduire les résultats expérimentaux et/ou *ab initio*. Afin de simplifier le modèle et de réduire le nombre de paramètres à ajuster, nous allons introduire deux approximations : l'approximation à deux centres et l'approximation premiers proches voisins, qui nous permettront de réduire significativement le nombre de paramètres linéairement indépendants.

1.1.2 Approximation à deux centres

En remplaçant l'Hamiltonien H de l'équation 1.9 par l'expression 1.4, nous obtenons que l'élément de matrice $H_{ml,m'l'}$ est une combinaison linéaire de potentiels d'interaction $\langle \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | h_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) | \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle$ où les indices i , j et k représentent des atomes du cristal. Nous allons distinguer trois types différents de potentiels d'interaction : le premier cas est celui où $i \neq k$, $k \neq j$ et $i \neq j$, ce sont les potentiels à trois

centres puisque les deux orbitales atomiques ϕ_i et ϕ_j et l'hamiltonien atomique h_k sont centrés sur trois atomes différents. Le deuxième type correspond à $i = j \neq k$, les deux orbitales atomiques appartiennent au même atome alors que l'hamiltonien est centré sur un autre atome. Le troisième et dernier type de potentiel d'interaction correspond à $i = k \neq j$ ou $i \neq k = j$, dans ce cas l'hamiltonien atomique et une des orbitales sont centrés sur un même atome alors que la deuxième orbitale est centrée sur un atome différent. Le deuxième et le troisième type de potentiels sont appelés potentiels à deux centres.

Dans l'approximation à deux centres, on ne garde que le troisième type de terme (*i.e.* les termes où $i = k \neq j$ ou $i \neq k = j$), et on néglige les autres termes. Cette approximation ne découle pas du fait que les termes négligés sont plus petits que les autres. Les termes à trois centres décroissent en fonction de la distance interatomique, plus rapidement que les termes à deux centres, mais à faible distance, ils ont le même ordre de grandeur. En considérant uniquement les termes à deux centres, nous avons un nombre suffisant de paramètres ajustables qui permet de tenir compte des symétries du cristal. D'autre part, les termes où $i = j \neq k$ n'agissent que sur les états atomiques, et ne font que modifier les énergies sur site E_{lm} . Comme celles ci sont aussi considérées comme des paramètres ajustables, les termes d'interaction sont naturellement pris en compte par une "renormalisation" des énergies sur site.

1.1.3 Structure blende de zinc

Avant de présenter un calcul complet fait par la méthode des liaisons fortes, il convient tout d'abord de présenter la structure cristalline des matériaux que nous allons considérer dans la suite. Dans la suite de ce travail, nous allons présenter les résultats de calcul en liaisons fortes des propriétés électroniques et optiques de semiconducteurs de type III-V et II-VI. Tous ces semiconducteurs ont la structure de la blende de zinc (ZnS). Dans cette structure le motif est constitué de deux atomes : un atome de zinc Zn et un atome de Soufre S (Fig1.4). le réseau cristallin associé à cette structure est un réseau cubique à faces centrées (**c.f.c**). En général, le choix

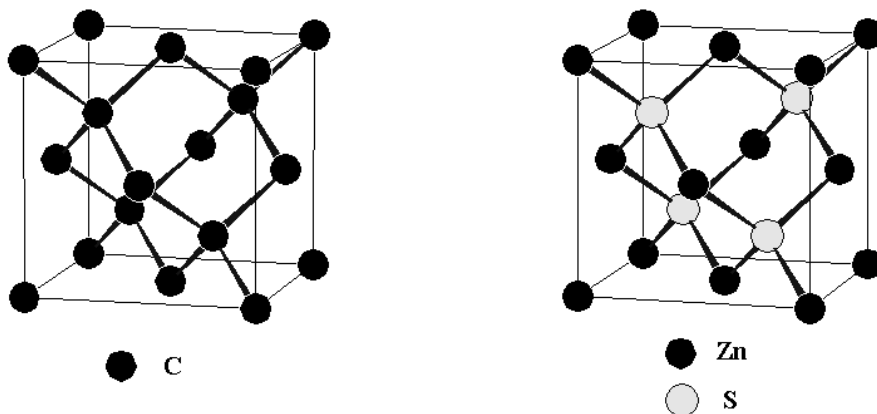


FIGURE 1.4 – Structures diamant et blende de zinc

des vecteurs primitifs du réseau, pour un réseau direct donné, n'est pas unique. Les trois vecteurs indiqués sur la figure sont :

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \\ \vec{a}_2 &= \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right) \\ \vec{a}_3 &= \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right)\end{aligned}\quad (1.10)$$

Où a est le paramètre de maille du réseau **c.f.c.** Les vecteurs primitifs du réseau réciproque associé au réseau cristallin sont reliés aux vecteurs du réseau direct par :

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{(\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3} \quad (1.11)$$

Le réseau réciproque associé au réseau **c.f.c.** est montré sur la figure 1.5(b) ainsi que la première zone de Brillouin, définie comme étant le plus petit polyèdre délimité par les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque. Puisque les vecteurs du réseau réciproque sont liés à ceux du réseau direct, la symétrie de la première zone de Brillouin dépend de la symétrie du cristal.

Afin d'exploiter les symétries qui règnent dans un cristal et de simplifier l'écriture des opérateurs et de leurs vecteurs propres, il est commode d'utiliser la théorie des groupes. Ce qui revient à déterminer toutes les opérations de symétries, définir les représentations irréductibles et dresser les tables de caractères. Le groupe d'espace d'un cristal blende de zinc est noté T_d (ou $F\bar{4}3m$ en notation internationale), son groupe ponctuel de symétrie contient 24 opérations de symétrie définies par rapport aux trois axes cristallographiques (Ox, Oy et Oz) l'origine O étant placé sur l'un des atomes de la cellule élémentaire :

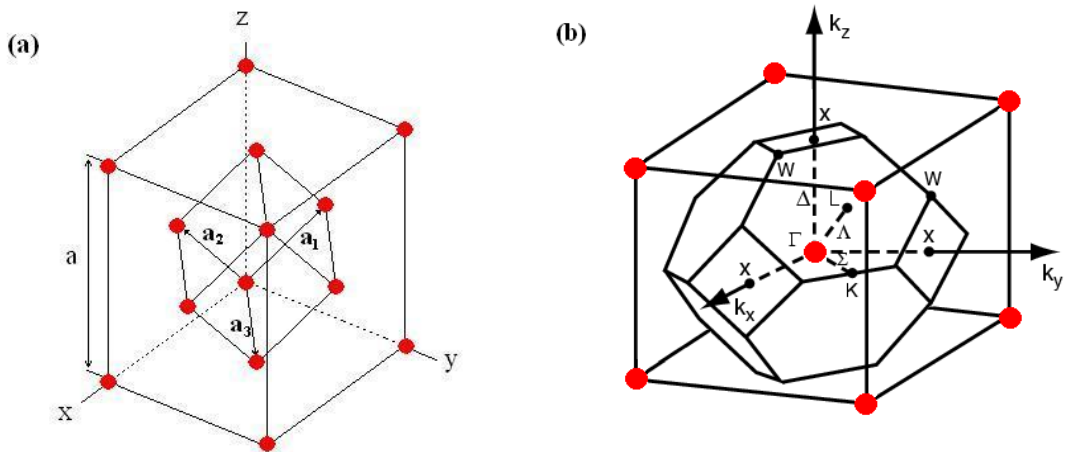


FIGURE 1.5 – (a) Réseau cubique à faces centrées (b) Première zone de Brillouin

	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	Fonctions de Base
Γ_1	1	1	1	1	1	xyz
Γ_2	1	1	-1	-1	1	$x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$
Γ_{12}	2	2	0	0	-1	$(x^2 - y^2), z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)$
Γ_{15}	3	-1	-1	1	1	x, y, z
Γ_{25}	3	-1	1	-1	0	$x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)$

TABLE 1.1 – Table de caractères et fonctions de base du groupe T_d

- E : Opérateur identité
 huit opérateurs C_3 : rotations de $2\pi/3$ et $-2\pi/3$ autour des axes $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ et $[11\bar{1}]$
 trois opérateurs C_2 : rotations de $\pi/2$ et $-\pi/2$ autour des axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$
 six opérateurs S_4 : axes de symétrie inverse d'ordre 4 : $[100]$, $[010]$ et $[001]$
 six opérateurs σ : réflexions par rapport aux plans (110) , $(1\bar{1}0)$, (101) , $(10\bar{1})$, (011) et $(0\bar{1}\bar{1})$

On définit sur le groupe ponctuel de symétrie G par la relation d'équivalence suivante :

$$a \sim b \quad \text{si} \quad \exists g \in G : a = g \cdot b \cdot g^{-1} \quad (1.12)$$

On peut alors réaliser une partition de G en classes d'équivalence, puisque chaque opération de symétrie appartient à une seule classe d'équivalence et une seule. Le groupe G est divisé en cinq classes d'équivalence : $C^1 = \{E\}$, $C^2 = \{3C_2\}$, $C^3 = \{6S_4\}$, $C^4 = \{8\sigma\}$ et $C^5 = \{8C_3\}$. Le nombre de représentations irréductibles est égale aux nombre de classes, nous les notons selon la notation de Bouckaert, Smoluchowski et Wigner (**BSW**) [12] : Γ_1 , Γ_2 , Γ_{12} , Γ_{15} et Γ_{25} . La table de caractères du groupe T_d est montrée dans le tableau 1.1 ainsi qu'un choix de fonctions de base pour chaque représentation. Ces fonctions de base ne sont pas uniques. La table de caractères présentée ne permet de simplifier que l'Hamiltonien correspondant au vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{0}$. Lorsque on considère un vecteur d'onde non nul, le nombre d'opérations de symétrie est réduit et on a donc des groupes ponctuels de symétrie différentes. Dans la suite, nous présenterons, selon le besoin, les tables de caractères correspondants aux axes et points de haute symétrie de la zone Brillouin.

1.2 Les différentes bases

Nous présentons dans ce paragraphe les premières base d'orbitales atomiques utilisées pour réaliser un calcul de la structure électronique de cristaux semi-conducteurs, et nous discuterons les raisons pour lesquelles ces bases ont été abandonnées en faveur du modèle $sp^3d^5s^*$, qui représente l'état de l'art de la méthode des liaisons fortes, et que nous présenterons en détail dans le chapitre 2. Par souci de clarté, nous dériverons l'Hamiltonian d'un semiconducteur de type IV *i.e.* ayant la structure diamant, et nous généraliserons les résultats par la suite.

1.2.1 Modèle sp3

Dans le modèle sp3, élaboré par Harrison[13], on considère une base minimale d'orbitales atomiques, formée par les orbitales de valence de symétrie s et p de chaque atome du cristal. L'Hamiltonien exprimé dans cette base forme une matrice de taille 8×8 . En tenant compte de l'approximation premiers proches voisins, la sommation de l'équation[14] se fait sur l'atome central et ses quatres premiers proches voisins, nous indexons ces atomes par $j = 0, 1, 2, 3, 4$. et posons $\vec{d}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_0$ le vecteur reliant l'atome central à l'atome j . Pour la structure blende de zinc, les différents vecteurs \vec{d}_i sont :

$$\begin{aligned} \vec{d}_1 &= (1, 1, 1)a/4 & \vec{d}_2 &= (1, -1, -1)a/4 \\ \vec{d}_3 &= (-1, 1, -1)a/4 & \vec{d}_4 &= (-1, -1, 1)a/4 \end{aligned} \quad (1.13)$$

L'approximation à deux centres réduit à quatre le nombre de paramètres ajustables linéairement indépendants. L'élément de matrice H_{S_1, S_2} , correspondant à l'interaction entre les sommes de Bloch des orbitales atomiques de symétrie s des deux atomes, s'écrit :

$$H_{S_1, S_2} = [\exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_1) + \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_2) + \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_3) + \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_4)] \times \langle S_1 | H | S_2 \rangle \quad (1.14)$$

Où le terme $\langle S_1 | H | S_2 \rangle$ est égal au potentiel d'interaction $ss\sigma$ que nous avons défini pour les molécules. Les autres éléments de matrice de l'Hamiltonien H s'expriment de la même manière en fonction des autres potentiels d'interaction $sp\sigma$, $pp\sigma$ et $pp\pi$. Pour simplifier l'écriture de l'Hamiltonien, il est judicieux d'introduire quatre nouveaux potentiels d'interaction mieux adaptés à la structure blende de zinc :

$$\begin{aligned} V_{ss} &= 4 ss\sigma & V_{xx} &= 4 pp\sigma/3 + 8 pp\pi/3 \\ V_{sp} &= -4 sp\sigma/\sqrt{3} & V_{xy} &= 4 pp\sigma/3 - 4 pp\pi/3 \end{aligned} \quad (1.15)$$

Le tableau 1.2 regroupe les éléments de matrice de l'Hamiltonien, où les paramètres

	S_1	S_2	X_1	Y_1	Z_1	X_1	Y_1	Z_1
S_1	$E_s - E_k$	$V_{ss}g_1$	0	0	0	$V_{sp}g_2$	$V_{sp}g_3$	$V_{sp}g_4$
S_2	$V_{ss}g_1^*$	$E_s - E_k$	$-V_{sp}g_2^*$	$-V_{sp}g_3^*$	$-V_{sp}g_4^*$	0	0	0
X_1	0	$-V_{sp}g_2$	$E_p - E_k$	0	0	$V_{xx}g_1$	$V_{xy}g_4$	$V_{xy}g_2$
Y_1	0	$-V_{sp}g_3$	0	$E_p - E_k$	0	$V_{xy}g_4$	$V_{xx}g_1$	$V_{xy}g_2$
Z_1	0	$-V_{sp}g_4$	0	0	$E_p - E_k$	$V_{xy}g_2$	$V_{xy}g_3$	$V_{xx}g_1$
X_2	$V_{sp}g_2^*$	0	$V_{xx}g_1^*$	$V_{xy}g_4^*$	$V_{xy}g_2^*$	$E_p - E_k$	0	0
X_2	$V_{sp}g_3^*$	0	$V_{xy}g_4^*$	$V_{xx}g_1^*$	$V_{xy}g_3^*$	0	$E_p - E_k$	0
X_2	$V_{sp}g_4^*$	0	$V_{xy}g_2^*$	$V_{xy}g_2^*$	$V_{xx}g_1^*$	0	0	$E_p - E_k$

TABLE 1.2 – Hamiltonien des liaisons fortes exprimé dans la base sp3

	$E_p - E_s$	V_{ss}	V_{sp}	V_{xx}	V_{xy}				
C	7.40	-15.2	10.25	3.0	8.3				
Si	7.20	-8.13	5.88	3.17	7.51				
Ge	8.41	-6.78	5.31	2.62	6.82				
	E_s	E_s^1	E_p	E_p^1	V_{ss}	V_{sp}	V_{ps}	V_{xx}	V_{xy}
GaAs	-6.01	-4.79	0.19	4.59	-7.00	7.28	3.70	0.93	4.72
ZnSe	-8.92	-0.28	0.12	7.42	-6.14	5.47	4.73	0.96	4.38

TABLE 1.3 – Paramètres du modèle sp^3 (en eV) des matériaux C, Si, Ge, GaAs et ZnSe

g_α sont les différentes sommations possibles des facteurs $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_i)$:

$$\begin{aligned}
g_1 &= \frac{1}{4}[\exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_1) + \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_2) + \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_3) + \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_4)] \\
g_2 &= \frac{1}{4}[\exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_1) + \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_2) - \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_3) - \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_4)] \\
g_3 &= \frac{1}{4}[\exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_1) - \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_2) + \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_3) - \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_4)] \\
g_4 &= \frac{1}{4}[\exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_1) - \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_2) - \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_3) + \exp(i \vec{k} \cdot \vec{d}_4)]
\end{aligned} \tag{1.16}$$

Les valeurs propres de l'Hamiltonien permettent de construire la structure de bandes d'énergie, les paramètres E_s , E_p , V_{ss} , V_{xx} , V_{sp} et V_{xy} sont obtenus par une procédure d'optimisation afin de reproduire au mieux les résultats premier principe. Dans le cas d'un semi-conducteur III-V, il y a trois paramètres supplémentaires E_s^1 , E_p^1 et V_{ps} puisque les deux atomes de la cellule élémentaire ne sont pas identiques. Les valeurs obtenues par *Chadi et Cohen*[15] pour quelques semiconducteurs sont présentées dans le tableau 1.3. Nous avons calculé les structures de bande du silicium et de l'arséniure de gallium en utilisant le modèle sp^3 et les paramètres donnés par *Chadi et Cohen*[15]. Ce modèle décrit assez bien les bandes de valence sur toute la zone de Brillouin ainsi que le minimum de la première bande de conduction au point Γ . Par contre en dehors de Γ les résultats ne sont pas satisfaisants. Nous pouvons voir, sur la figure 1.6, que contrairement aux résultats expérimentaux, la position énergétique du premier état de conduction du silicium en X est plus élevée que celle en Γ . Des analyses des bandes d'énergie de conduction, calculées avec succès par la méthode pseudopotentiels, montre que l'état de conduction le plus bas au point X n'est pas entièrement anti-liant, ce qui est dû à la contribution d'orbitales atomiques inoccupées. Il est donc inévitable, pour améliorer la prédictibilité de la méthode des liaisons fortes, de considérer une base plus étendue, incluant des orbitales atomiques inoccupées.

1.2.2 Modèle sp^3s^*

Toutes les tentatives de calculer la première bande de conduction d'une structure blende de zinc ou diamant avec un modèle de liaisons forte sp^3 dans l'approximation premiers proches voisins ont échoué. Deux solutions s'offrent alors pour contourner ce problème : La première consiste à garder une base sp^3 mais passer à une approximation deuxième proches voisins, cette possibilité conduit, pour un cristal blende

de zinc, à $9 + 23$ paramètres non nuls et linéairement indépendants correspondants, respectivement, aux interactions avec les premiers et les seconds proches voisins. Ce qui complique le modèle et rend la détermination de ces paramètres très difficile. L'autre solution est d'augmenter la taille de la base en rajoutant une orbitale atomique de symétrie s , non occupée, par atome. Cette approche a été proposée par Vogl *et al*, l'orbitale atomique rajoutée est noté s^* , et le modèle est donc appelé $sp3s^*$. Ce modèle fait passer le nombre de paramètres linéairement indépendants, dans le cas d'une structure blende de zinc, à 13. En effet, les paramètres additionnels sont

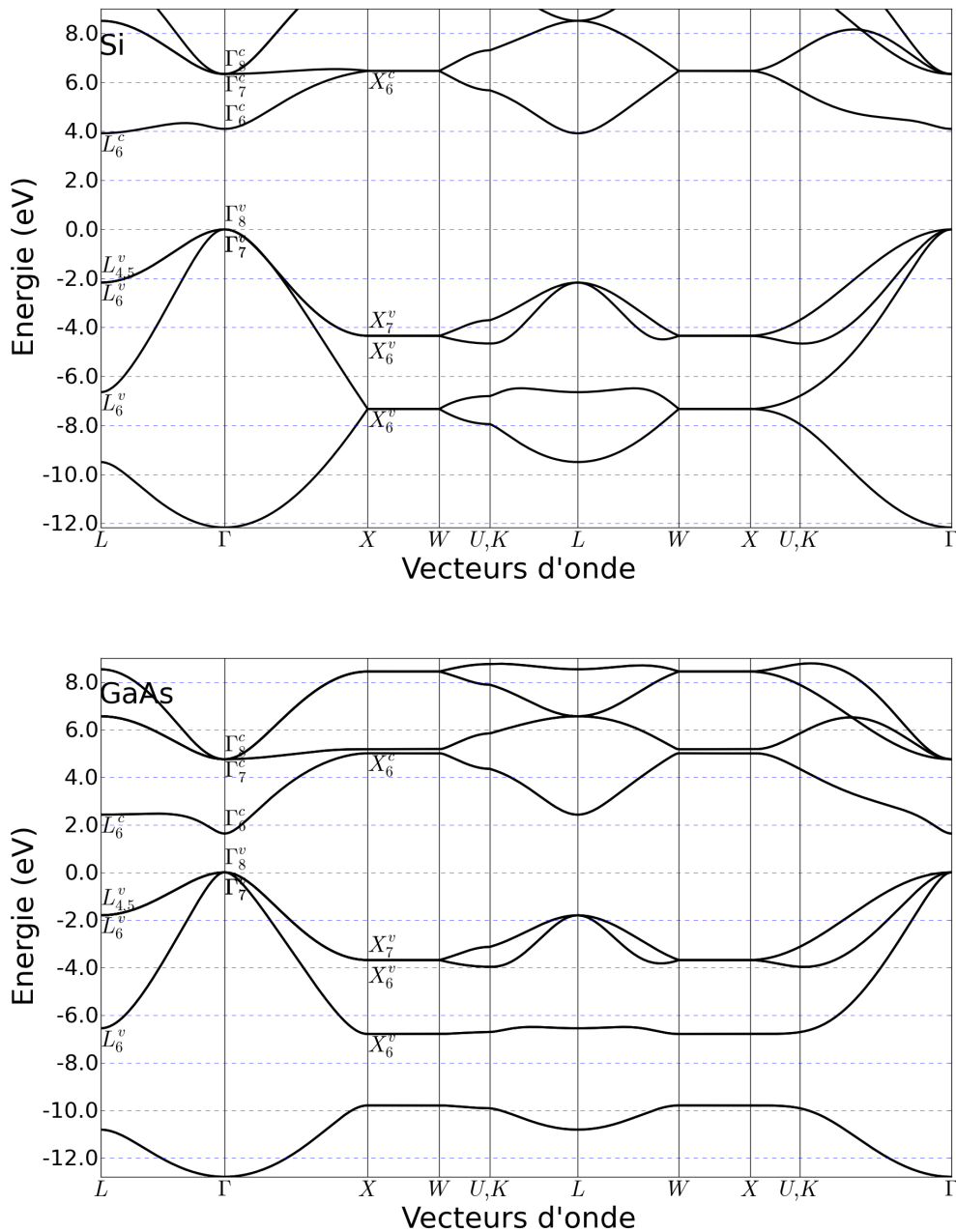


FIGURE 1.6 – Structures électroniques du Si et GaAs calculées dans le modèle sp^3

les deux énergies sur site des orbitales s^* E_{s^*} et $E_{s^*}^1$, et les trois potentiels d'interaction $V_{s^*s^*}$, V_{s^*p} et V_{ps^*} . L'introduction de l'orbitale atomique non occupé s^* permet d'améliorer considérablement la position en énergie des bandes de conduction en X et L, puisque l'orbitale s^* se couple en ces points de haute symétrie avec les états de conduction anti-liants de symétrie p et les repousse vers le bas.

La figure 1.7 montre les structures de bandes du silicium et de l'arséniure de gallium que nous avons calculées à partir d'un modèle $sp3s^*$ et en utilisant les para-

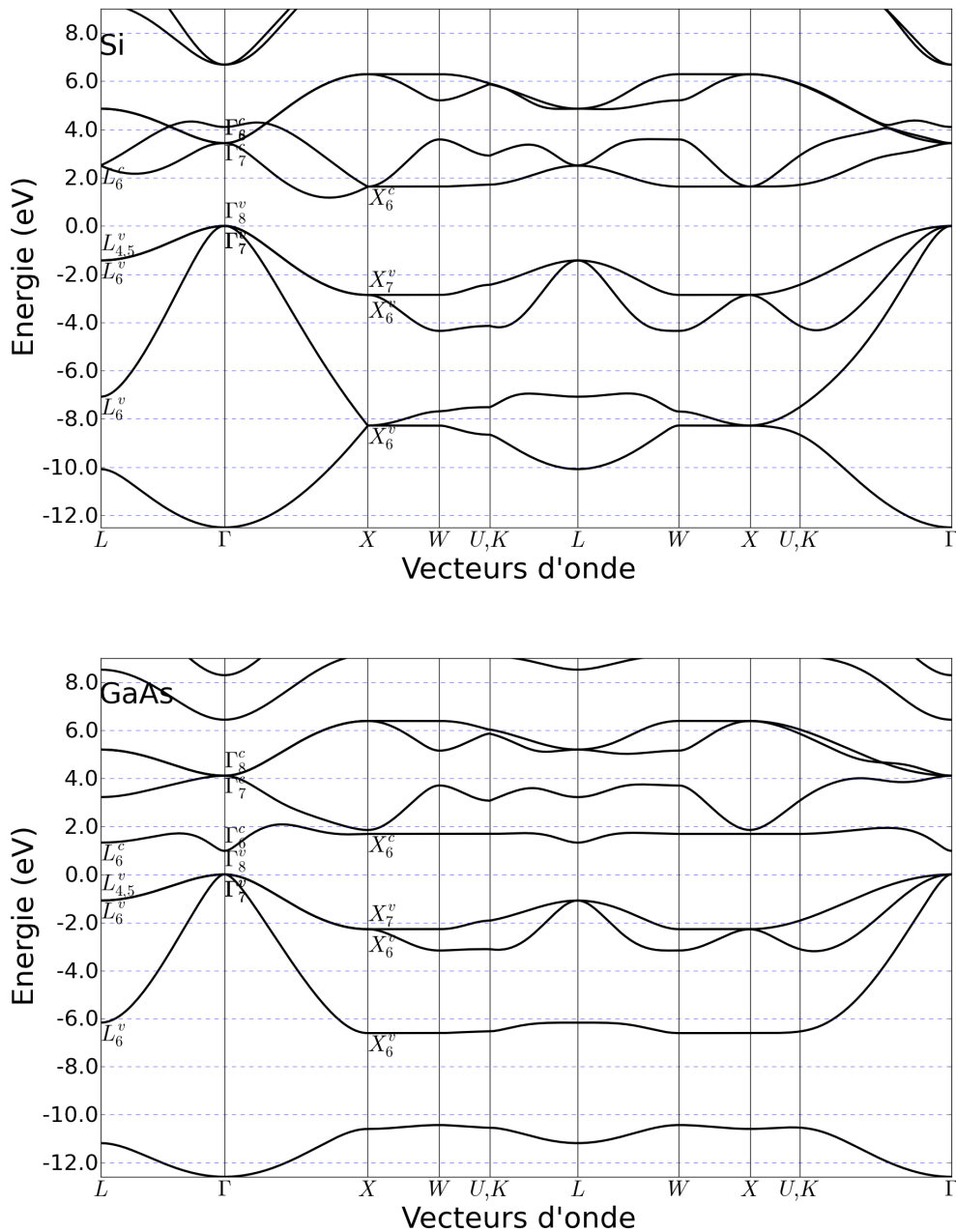


FIGURE 1.7 – Structures électroniques du Si et GaAs calculées par le modèle $sp3s^*$

mètres de la référence[16]. Le modèle sp^3s^* décrit bien les états de valence, et permet de retrouver les bonnes positions énergétiques de la première bande de conduction sur les point de haute symétrie de la zone de Brillouin. Le gap fondamental indirect du silicium est d'ailleurs bien calculé. Toutefois, nous remarquons que la dispersion de la première bande de conduction n'est pas physiquement acceptable, puisque cette bande est quasiment horizontale aux voisinage de X. Ce qui ne permet pas une bonne représentation des masses effectives de l'électron et donc des propriétés optiques du cristal. La base minimale sp^3s^* s'avère donc insuffisante pour décrire les états des premières bandes de conduction sur toute la zone de Brillouin. En regardant la table de caractère du groupe de symétrie T_d , il est clair qu'il faut au moins rajouter des orbitales qui peuvent jouer le rôle de fonction de base de la représentation Γ_{12} pour fournir une base complète. C'est cette idée qui a contribué au développement dans un premier temps du modèle spd_2 dont la base contient en plus des orbitales s et p les deux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$. Ce modèle donne de meilleurs résultats que le modèle sp^3s^* , mais reste insuffisant à cause du poids non négligeable des trois autres orbitales dans les premiers états de conduction aux points X et L.

1.3 Conclusion

La méthode des liaisons fortes représente une des méthodes théoriques les plus simple à mettre en œuvre : elle est très intuitive et n'est pas coûteuse d'un point de vue computationnel. Cependant, les bases minimales sp^3 et sp^3s^* sont insuffisantes pour décrire correctement les états de conduction. Les solutions proposées pendant les années 90 étaient ; soit garder une base minimale et tenir compte des interactions avec les seconds, voire même les troisièmes voisins. Ou ne tenir compte que des interactions entre premiers proches voisins et augmenter la taille de la base. C'est ce dernier choix qui sera adopté, le modèle $sp^3d^5s^*$ sera présenté au second chapitre.

Chapitre 2

Le modèle $sp^3d^5s^*$ et sa paramétrisation

L'incapacité des bases minimales sp^3 et sp^3s^* à décrire les énergies aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin ainsi que les dispersions des bandes de conduction ont fait que la méthode des liaisons fortes est tombée en disgrâce au début des années 1990 en faveur d'autres méthodes (notamment la méthode des pseudopotentiels atomistiques) jusqu'à la proposition du modèle $sp^3d^5s^*$ [5] qui a significativement amélioré les résultats obtenus par l'approche des liaisons fortes. Nous présentons dans ce chapitre le modèle $sp^3d^5s^*$ ainsi que les propriétés électroniques et optiques du Ge et du GaAs obtenues par ce modèle.

2.1 Description du modèle

Le modèle des liaisons fortes $sp^3d^5s^*$, développé en 1995-1998 par Jancu *et al* [5], représente l'état de l'art des méthodes de calcul empiriques des propriétés électroniques et optiques des matériaux semiconducteurs. Il permet une description assez fidèle de la structure de bandes sur toute la zone de Brillouin et des résultats précis pour les systèmes confinés. Le modèle prend comme fonctions de base les orbitales de valence s et p des atomes du cristal auxquelles s'ajoutent six orbitales atomiques non occupées, cinq de symétrie d et un état de symétrie s noté s^* . La base est donc formée de dix orbitales ($s, s^*, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-z^2}$) dont la forme spatiale est schématisée sur la figure 2.1. Pour visualiser le nombre de potentiels d'interactions non nuls dans cette base et donc le nombre de paramètres ajustables du modèle, considérons deux atomes identiques placés le long de l'axe Oz et séparés d'une distance R . Par symétrie, il est facile de montrer que seulement 14 potentiels d'interaction sont non nuls ; ces potentiels, appelés paramètres de Slater et Koster, correspondent à des liaisons de type σ ($ss\sigma, ss^*\sigma, s^*s^*\sigma, sp\sigma, s^*p\sigma, sd\sigma, s^*d\sigma, pp\sigma, pd\sigma, dd\sigma$), de type π ($pp\pi, pd\pi, dd\pi$) et de type δ ($dd\delta$). La matrice $\beta(R \cdot \vec{e}_z)$ des

intégrales de saut selon l'axe Oz s'écrit alors :

$$\beta(R \cdot \vec{e}_z) = \begin{pmatrix} ss\sigma & ss^*\sigma & 0 & 0 & sp\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & sd\sigma \\ ss^*\sigma & s^*s^*\sigma & 0 & 0 & s^*p\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & s^*d\sigma \\ 0 & 0 & pp\pi & 0 & 0 & 0 & 0 & pd\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & pp\pi & 0 & 0 & pd\pi & 0 & 0 & 0 \\ -sp\sigma & -s^*p\sigma & 0 & 0 & pp\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & pd\sigma \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -pd\pi & 0 & 0 & dd\pi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -pd\pi & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 \\ sd\sigma & s^*d\sigma & 0 & 0 & -pd\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\sigma \end{pmatrix}$$

Les différentes liaisons possibles sont représentées sur la figure 2.2. Lorsque le vecteur \mathbf{R}_{ij} reliant les deux atomes est selon une direction quelconque, la matrice des intégrales de saut $\beta(\mathbf{R}_{ij})$ est obtenue par une opération de rotation :

$$\beta(\mathbf{R}_{ij}) = \mathbf{T}^{-1}\beta(R \cdot \vec{e}_z)\mathbf{T} \quad (2.1)$$

Où \mathbf{T} est la matrice unitaire représentant la rotation de la base d'orbitales atomiques quand l'axe de quantification passe de la direction Oz à la direction \mathbf{R}_{ij} .

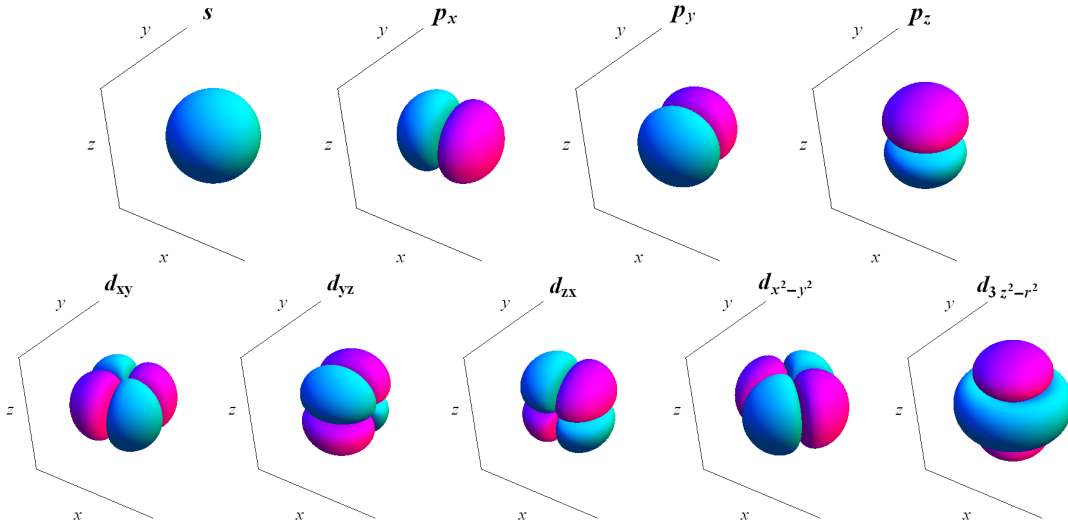


FIGURE 2.1 – Formes spatiales des orbitales atomiques de la base $sp^3d^5s^*$

En rajoutant les quatre énergies sur site comme paramètres ajustables, nous obtenons un modèle avec 18 paramètres ajustables dans le cas d'un cristal de type diamant. Pour un semiconducteur de type blende de zinc où les deux atomes formant la cellule élémentaire sont différents, nous avons 21 intégrales de saut non nulles et 8 énergies sur site, ce qui donne un modèle à 29 paramètres ajustables. L'utilisation des résultats de la théorie des groupes permet de simplifier considérablement la détermination de ces paramètres. En effet, considérons le point de plus

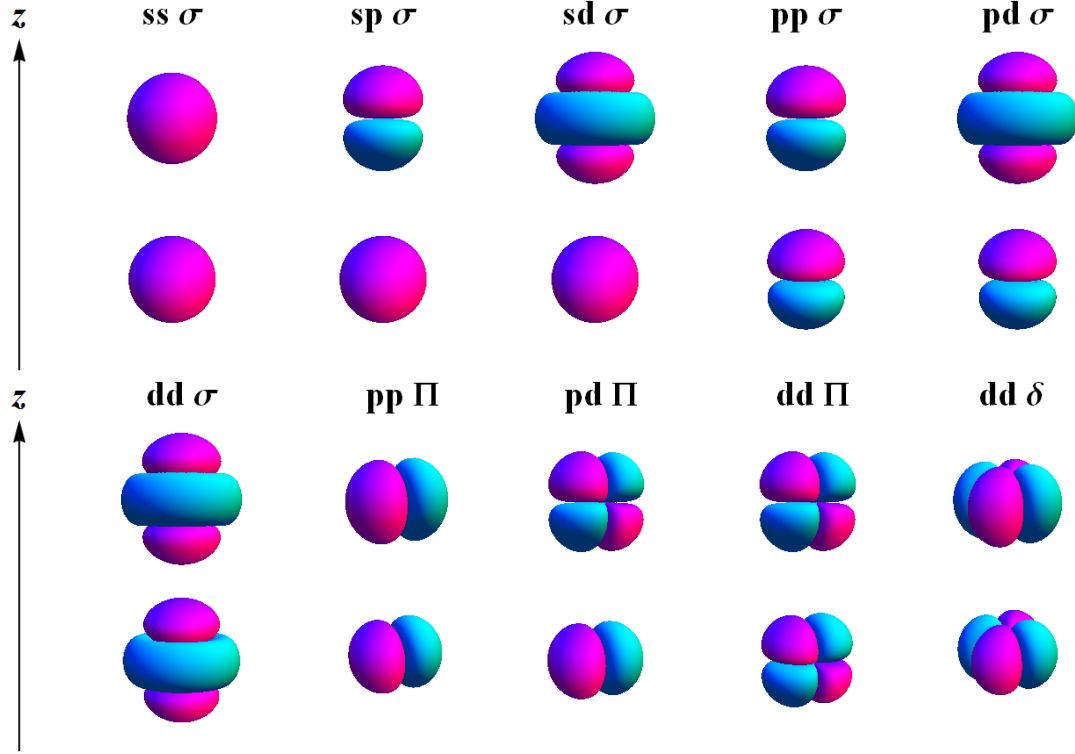


FIGURE 2.2 – Intégrales de saut définies par Slater et Koster

haute symétrie de la zone de Brillouin (Γ), les états s et s^* appartiennent à la représentation Γ_1 , les états p , d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} appartiennent à la représentation Γ_{15} et les états $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-z^2}$ appartiennent à la représentation Γ_{12} . Comme l'Hamiltonien ne relie que les états appartenant à la même représentation irréductible, la matrice de l'Hamiltonien peut donc être décomposée en six matrices plus petites : une matrice 4×4 pour la représentation Γ_1 , deux matrices 2×2 identiques pour Γ_{12} et trois matrices 4×4 identiques pour la représentation Γ_{15} . Il est aussi possible de faire ce même type de décomposition sur les autres points et axes de haute symétrie de la zone de Brillouin, ce qui permet de déterminer les paramètres ajustables à partir de systèmes d'équations linéaires simples à résoudre. Cette procédure a été utilisée par Jancu *et al* [5] pour reproduire les niveaux d'énergie d'un cristal vide. Pour un cristal réel, cette procédure permet d'obtenir une approximation des paramètres ajustables, qui sont en suite optimisés par une procédure numérique (méthode des gradients conjugués par exemple) afin de reproduire au mieux les résultats *ab initio* et/ou expérimentaux. Dans toute la suite, les résultats présentés sont obtenus avec les paramètres calculés par Jancu *et al* [5]. Ces ensembles de paramètres optimisés pour les semiconducteurs massifs de types diamant et blende de zinc sont essentiellement transférables au cas des hétérostructures. On peut aussi inclure l'effet des déformations élastiques. En effet, il est possible de calculer les intégrales de saut de la structure à étudier à partir de la loi d'Harrison [13] :

$$V_{ij}(d) = V_{ij}(d_0) \left(\frac{d_0}{d} \right)^n \quad (2.2)$$

Où d_0 et d sont les distances interatomiques respectivement dans la structure blende

de zinc native et dans la structure étudiée, et n est un exposant dépendant de la nature des orbitales atomiques mises en jeu.

Nous avons construit la matrice Hamiltonienne du GaAs dans le modèle $sp^3d^5s^*$ avec les paramètres de la référence [5]. Les valeurs propres de cette matrice calculées sur toute la zone de Brillouin permettent de construire le diagramme de bande (figure 2.3). Le modèle $sp^3d^5s^*$ permet de reproduire correctement les bandes de valence ainsi que les premières bandes de conduction jusqu'à environ 10 eV audessus du niveau de Fermi non seulement en termes de niveaux énergétiques mais aussi en termes de dispersion.

Cependant, nous avons jusque là ignoré l'interaction spin-orbite. Comme nous le discutons ci-dessous, cette interaction est très importante pour décrire correctement la structure de bande du cristal, elle lève la dégénérescence de certains états (par exemple l'extremum de la bande de valence en Γ). La prise en compte de l'interaction spin-orbite est particulièrement essentielle pour décrire correctement l'effet des contraintes uniaxiales ou le confinement quantique dans le cas des hétérostructures. Dans de tels cas, un calcul sans interaction spin-orbite risque de permuter l'ordre des états. L'Hamiltonien d'interaction spin-orbite s'écrit :

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} [\nabla V \times \vec{p}] \cdot \vec{\sigma} \quad (2.3)$$

Où V est le potentiel cristallin et $\vec{\sigma}$ représente les matrices de Pauli.

Cette interaction couple principalement les orbitales du même atome. Nous avons par exemple :

$$\langle x_i \uparrow | H_{SO} | z_i \downarrow \rangle = \lambda_i \quad (2.4)$$

Où l'indice i représente le type d'atome (anion ou cation) et les symboles \uparrow et \downarrow représentent l'état du spin (up ou down). Les paramètres λ_a et λ_c sont donnés par :

$$\lambda_a = \frac{1}{3}\Delta_a, \quad \lambda_c = \frac{1}{3}\Delta_c \quad (2.5)$$

Où Δ_a et Δ_c sont les splittings spin-orbite atomiques renormalisés de l'anion et du cation. La renormalisation des splittings spin-orbite des états atomiques est malheureusement nécessaire pour obtenir le bon splitting **s.o** dans le cristal ; Le facteur de normalisation n'est pas le même pour tous les atomes. Il apparaît empiriquement que ce facteur dépend principalement du volume de la cellule de Wigner-Seitz. La considération de l'interaction spin-orbite rajoute un paramètre ajustable supplémentaire dans le cas d'une structure diamant et deux paramètres dans le cas d'une structure zinc de blende. La figure 2.4 représente la structure de bande du GaAs obtenu par le modèle $sp^3d^5s^*$ avec interaction spin-orbite. Ce modèle permet de reproduire les splittings spin-orbite des bandes de valence et des premières bandes de conduction sur toute la zone de Brillouin.

2.2 Propriétés optiques

Le formalisme des liaisons fortes présenté ne permet pas, contrairement aux méthodes *ab initio*, de coupler le système à un champ électro-magnétique extérieur. Il

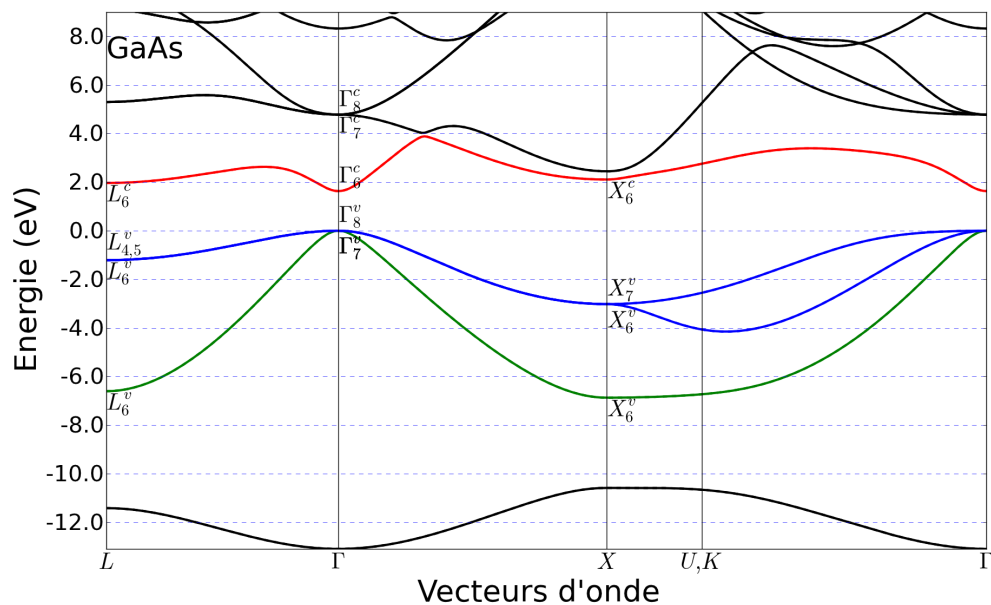


FIGURE 2.3 – Structure électronique du GaAs calculée par le modèle $sp^3d^5s^*$ sans l'interaction spin-orbite

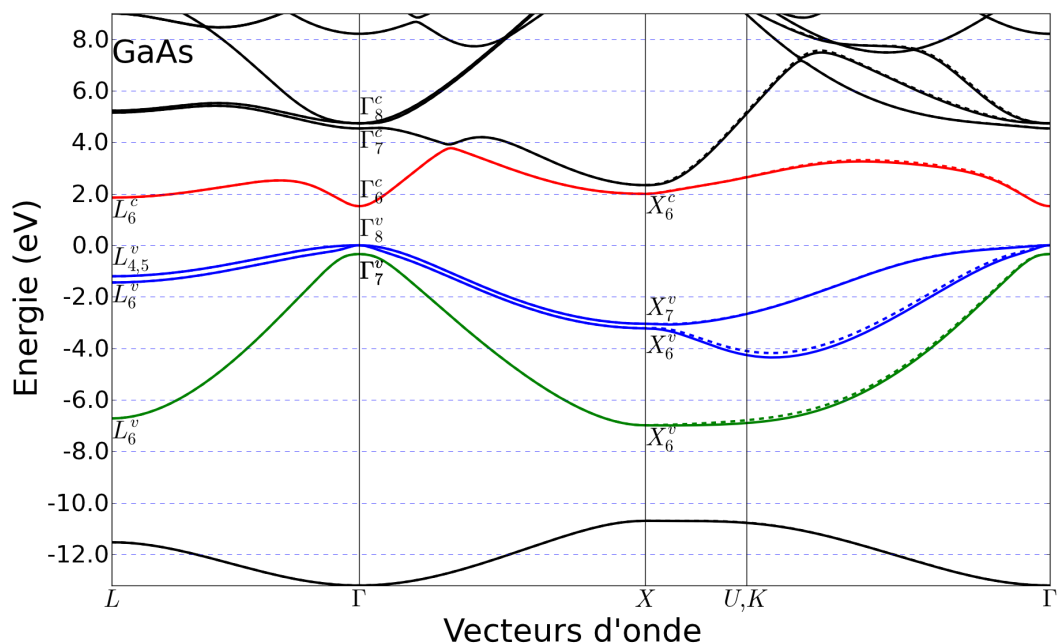


FIGURE 2.4 – Structure électronique du GaAs calculée par le modèle $sp^3d^5s^*$ avec l'interaction spin-orbite

existe, cependant, deux moyens d'introduire ce type de couplage. Le premier consiste à considérer que les moments dipolaires entre les différentes orbitales atomiques sont des paramètres ajustables qu'on optimise pour reproduire au mieux la fonction diélectrique expérimentale ou celle calculée par des méthodes premier principe. En effet, Chang et Aspnes [17] ont proposé un modèle sp^3d^2 avec 13 intégrales de saut et 17 moments dipolaires linéairement indépendants. Il est clair qu'en raison du grand nombre de paramètre ce modèle est très compliqué à mettre en œuvre et il est préférable de trouver une autre façon de coupler un champ électro-magnétique au système étudié. Ceci peut se faire si on définit l'opérateur quantité de mouvement par :

$$\vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{x}, H] \quad (2.6)$$

Où m et \vec{x} sont respectivement la masse et la position de l'électron et H est l'Hamiltonien du système. Cette méthode, que nous allons présenter avec plus de détails, a initialement été utilisée par Dresselhaus et Dresselhaus [18, 19].

2.2.1 Champ électro-magnétique en liaisons fortes

La définition de l'opérateur quantité de mouvement de l'équation 2.6 permet d'écrire le moment dipolaire entre deux états de Bloch $\Psi_{n,k}$, $\Psi_{m,k}$ comme suit :

$$\vec{p}_{nm}(\vec{k}) = \frac{m_0}{i\hbar} (E_{m\vec{k}} - E_{n\vec{k}}) \langle \Psi_{n,k} | \vec{r} | \Psi_{m,k} \rangle \quad (2.7)$$

Dans le but d'exprimer le moment dipolaire en fonction de l'Hamiltonien, considérons un opérateur hermitien H dépendant d'un paramètre λ . Les éléments de matrice de cet opérateur exprimés dans la base des états propres s'écrit :

$$\langle j, \lambda | H(\lambda) | i, \lambda \rangle = E_i(\lambda) \delta_{ij} \quad (2.8)$$

En admettant que l'intégration et la dérivation par rapport à λ permutent, on obtient la relation suivante :

$$\frac{\partial E_i(\lambda)}{\partial \lambda} \delta_{ij} = \langle j, \lambda | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} | i, \lambda \rangle + (E_j - E_i) \langle j, \lambda | \vec{\partial}_\lambda | i, \lambda \rangle \quad (2.9)$$

Dans le cas des éléments de matrice non diagonaux auxquels nous nous intéressons, nous obtenons la relation suivante :

$$\langle j, \lambda | \vec{\partial}_\lambda | i, \lambda \rangle = \frac{1}{E_i - E_j} \langle j, \lambda | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} | i, \lambda \rangle \quad (2.10)$$

Remplaçons maintenant l'opérateur hermitien par l'Hamiltonien du système et le paramètre λ par le vecteur d'onde \vec{k} , puisque dans la représentation dans l'espace réciproque l'opérateur position n'est autre que le gradient par rapport au vecteur d'onde \vec{k} , nous obtenons l'expression de l'opérateur position en fonction de l'Hamiltonien des liaisons fortes :

$$\langle \Psi_{n,k} | \vec{r} | \Psi_{m,k} \rangle = \frac{i}{E_{m\vec{k}} - E_{n\vec{k}}} \langle \Psi_{n,k} | \nabla_{\vec{k}} H(\vec{k}) | \Psi_{m,k} \rangle \quad (2.11)$$

Il faut mentionner ici que l'expression précédente est un résultat exact qui est valide indépendamment du choix de l'Hamiltonien. En remplaçant l'expression de l'opérateur position de l'équation 2.11 dans l'équation 2.7, nous obtenons l'expression du moment dipolaire en fonction de l'Hamiltonien :

$$\vec{p}_{nm}(\vec{k}) = \frac{m_0}{\hbar} \langle \Psi_{n,k} | \nabla_{\vec{k}} H(\vec{k}) | \Psi_{m,k} \rangle \quad (2.12)$$

Pour obtenir l'opérateur moment dipolaire, il suffit de dériver l'Hamiltonien par rapport au vecteur d'onde. Et comme l'Hamiltonien des liaisons fortes s'écrit formellement en fonction du vecteur d'onde et des différentes intégrales de saut $H_{lm,l'm'} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} h_{lm,l'm'}(\vec{R})$, les différents éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire s'écrivent donc :

$$\vec{p}_{lm,l'm'} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \vec{R} h_{lm,l'm'}(\vec{R}) \quad (2.13)$$

2.2.2 Limite du cristal dilué et invariance de jauge

Nous avons donc présenté une méthode élégante et assez simple pour trouver les éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire, l'intérêt principal de cette méthode, appelé couplage de Peierls, est qu'il n'y est pas besoin de paramètres ajustables supplémentaires, les moments dipolaires sont directement obtenus à partir des paramètres de l'Hamiltonien. Cependant, cette manière de retrouver les propriétés optiques comporte un problème conceptuel mentionné par plusieurs auteurs [20, 21, 22]. En effet, les éléments de matrice de l'Hamiltonien reliant des états d'un même atome sont par construction indépendants du vecteur d'onde \vec{k} , la dérivation de l'Hamiltonien par rapport à \vec{k} donne des éléments de matrice du moment dipolaire sur site, donc intra-atomiques, nuls. Ce résultat est incompatible avec la limite du cristal dilué, où la distance inter-atomique est assez grande pour que le cristal soit considéré comme un ensemble d'atomes isolés, puisque dans le cas d'un atome isolé les moments dipolaires entre les différents états atomiques ne sont pas nuls.

Afin de tenir compte de la contribution intra-atomique dans le moment dipolaire total, Pedersen *et al* [20] ont proposé de rajouter des paramètres supplémentaires à l'opérateur position. Pour mettre en application cette proposition, les auteurs ont choisi le système simple de Kronig-Penney[23], formé par une chaîne unidimensionnelle d'atomes identiques, et ont considéré seulement deux états par atome ; un état de symétrie s et un état de symétrie p . Dans ce modèle, l'élément de matrice de l'opérateur position s'écrit :

$$\langle \beta, \vec{R}' | \vec{r} | \alpha, \vec{R} \rangle = (\vec{R}' \delta_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha}) \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \quad (2.14)$$

Où $|\beta, \vec{R}'\rangle$ ($|\alpha, \vec{R}\rangle$) est l'état de symétrie β (α) centré sur l'atome \vec{R}' (\vec{R}) et $\rho_{\beta\alpha} = \langle \beta, \vec{0} | \vec{r} | \alpha, \vec{0} \rangle$ est le terme ajouté dans la référence [20] et qui représente la contribution intra-atomique. Les éléments de matrice de la quantité de mouvement s'écrivent donc comme suit :

$$\langle \Psi_{n,k} | \vec{p} | \Psi_{m,k} \rangle = \frac{m_0}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} C_{n\beta}^* C_{m\beta} \nabla_{\vec{k}} H_{\alpha\beta} + \frac{im_0}{\hbar} (E_{n,\vec{k}} - E_{m,\vec{k}}) \sum_{\alpha\beta} C_{n\beta}^* C_{m\beta} \rho_{\beta\alpha} \quad (2.15)$$

L'introduction d'un terme supplémentaire pour décrire l'interaction intra-atomique conduit, comme nous allons le voir, à des problèmes conceptuels insurmontables. En effet, considérons le modèle simple de Kronig-Penney, l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \begin{bmatrix} h_{ss}(k) & ih_{sp}(k) \\ -ih_{sp}(k) & h_{pp}(k) \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Avec

$$\begin{aligned} h_{ss}(k) &= E_s + 2U_{ss} \cos(ka) \\ h_{pp}(k) &= E_p + 2U_{pp} \cos(ka) \\ h_{sp}(k) &= 2U_{sp} \cos(ka) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Les valeurs propres de l'Hamiltonien sont :

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2}[h_{ss}(k) + h_{pp}(k) \pm \sqrt{[h_{ss}(k) - h_{pp}(k)]^2 + 4h_{sp}^2(k)}] \quad (2.18)$$

Le vecteur propre correspondant à $E_-(k)$ est :

$$v_- = \frac{1}{\sqrt{[h_{ss}(k) - E_-(k)]^2 + h_{sp}^2(k)}} \begin{bmatrix} -ih_{sp}(k) \\ h_{ss}(k) - E_-(k) \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

Dans le cas du modèle de couplage de Peierls, où la matrice moment dipolaire est $\vec{p}_k = (m_0/\hbar)(dH/dk)$, nous retrouvons le résultat attendu du moment dipolaire intra-bande, qui est proportionnel à la dispersion d'énergie :

$$v_-^* \vec{p}_k v_- = \frac{m_0}{\hbar} \frac{dE_-}{dk} \quad (2.20)$$

Par contre, en rajoutant un autre terme \vec{P} au moment dipolaire :

$$\vec{P} = \begin{bmatrix} 0 & -iP_{sp} \\ -iP_{sp} & 0 \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

Le moment dipolaire intra-bande devient :

$$v_-^* \vec{p}_k v_- = \frac{m_0}{\hbar} \frac{dE_-}{dk} + 2P_{sp} \frac{h_{sp}[h_{ss}(k) - E_-(k)]}{[h_{ss}(k) - E_-(k)]^2 + h_{sp}^2(k)} \quad (2.22)$$

Ce terme n'est plus proportionnel à la dispersion de l'énergie, il ne permet plus de décrire la vitesse des porteurs et a perdu sa signification physique. D'autre part, nous pouvons voir, à partir d'un modèle simple d'un atome isolé et avec une base sp^3 , que le fait d'ajouter un terme supplémentaire à l'opérateur position pour tenir compte du couplage intra-atomique, ne permet pas de respecter l'invariance de jauge. En effet, dans ce modèle les seuls éléments de matrice non nuls de l'opérateur position sont :

$$\langle s|x|p_x \rangle = \langle s|y|p_y \rangle = \langle s|z|p_z \rangle = \rho \quad (2.23)$$

Dans la base constituée des orbitales atomiques $\{|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$ les matrices des composantes x et y de l'opérateur position s'écrivent :

$$x = \begin{bmatrix} 0 & \rho & 0 & 0 \\ \rho & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \rho & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \rho & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

Ce qui implique que x et y ne commutent pas, puisque :

$$xy - yx = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \rho^2 & 0 \\ 0 & -\rho^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

Ceci prouve que cette approche ne respecte pas le principe d'invariance de jauge, puisque la commutation entre les différentes composantes de l'opérateur position est une condition nécessaire au respect de l'invariance de jauge.

En réalité l'échec de l'approche dite couplage de Peierls à tenir compte des termes intra-atomiques est dû à la non complétude de la base en terme de symétrie. Quelle que soit la base finie d'orbitales atomiques, si cette base ne contient pas assez de fonctions pour décrire toute les représentations du groupe de symétrie du cristal étudié, la condition de commutation entre les différentes composantes de l'opérateur position ne peut être vérifiée. Il existe cependant un moyen, proposé par Foreman [22], qui permet de tenir compte des interactions intra-atomiques. Pour cela, il faut réécrire autrement la matrice de l'opérateur position, ceci est justifié puisque les orbitales utilisées implicitement dans la théorie des liaisons fortes sont des orbitales de Löwdin orthogonalisées, elles ont donc la symétrie du cristal et non celles des orbitales atomiques. Foreman a construit une nouvelle base, dite symétrisée, dans laquelle il est possible de tenir compte des moments dipolaires intra-atomiques sans pour autant perdre l'invariance de jauge. Cette nouvelle base est construite à partir des dix orbitales du modèle $sp^3d^5s^*$ auxquelles il faut ajouter cinq orbitales de symétrie f . L'importance de ces cinq orbitales supplémentaires se comprend par le fait que les fonctions de la base $sp^3d^5s^*$ ne tiennent pas compte de toutes les symétries du cristal : on voit en effet à partir de la table de caractères du groupe de symétrie T_d (tableau 1.1) qu'il n'y a pas de fonction des représentations Γ_2 et Γ_{25} dans la base $sp^3d^5s^*$.

L'utilisation de l'équation 2.12 dans une base $sp^3d^5s^*$ est toutefois considérée comme une bonne approximation puisque, comme nous allons le voir, cette approche fournit de très bons résultats pour le calcul des propriétés optiques des systèmes étudiés.

2.2.3 Fonction diélectrique

Une approche semi-classique de l'interaction entre une onde électromagnétique externe, traitée d'une manière classique, et les électrons de Bloch, traités par la mécanique quantique, permet d'exprimer la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction des moments dipolaires inter-bande, comme suit :

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \sum_{c,v,\vec{k}} |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (2.26)$$

Où ω est la pulsation de l'onde électromagnétique et P_{cv} est le moment dipolaire entre la bande de conduction d'énergie $E_c(\vec{k})$ et la bande de valence d'énergie $E_v(\vec{k})$.

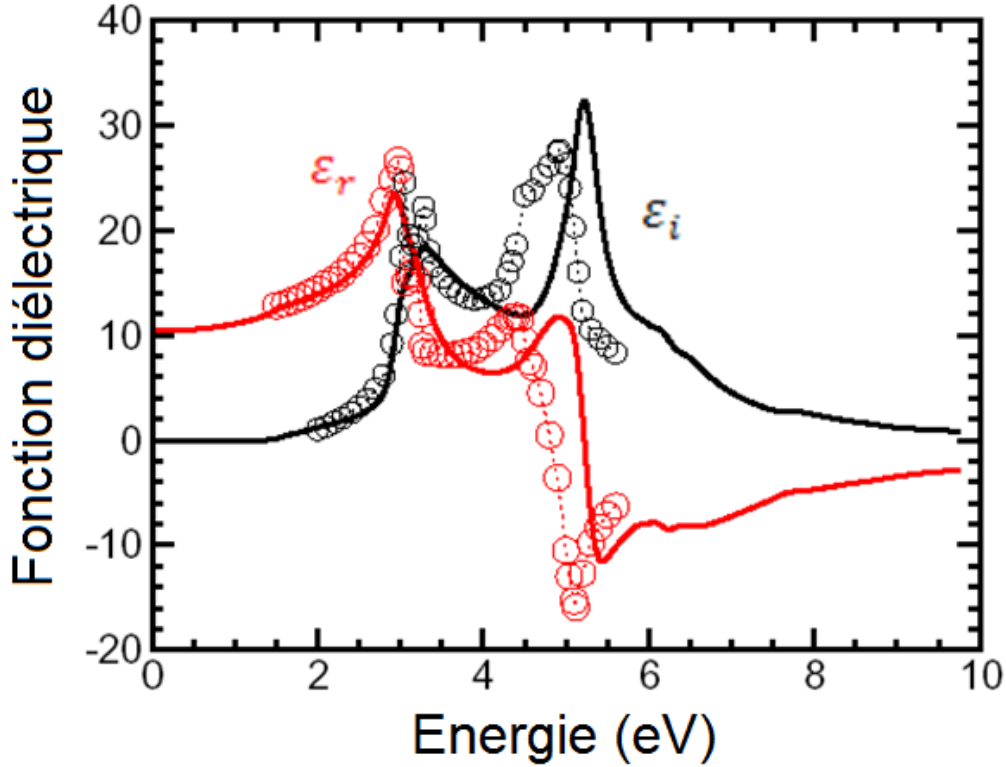


FIGURE 2.5 – Fonction diélectrique complexe du GaAs massif : résultats en liaisons fortes (traits continus) et mesures expérimentales (cercles)

	Si	Ge	AlAs	GaAs	InAs	GaN wurzite
Liaisons fortes	10.7	15.5	8.3	10.5	12.0	$\varepsilon_e = 5.37$ $\varepsilon_o = 5.23$
Résultats expérimentaux	11.3	16	8.16	10.9	12.3	$\varepsilon_e = 5.31$ $\varepsilon_o = 5.18$

TABLE 2.1 – Constante diélectrique de semiconducteurs massifs

En utilisant les relations de Kramers-Kronig, on retrouve l'expression de la partie réelle de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{4\pi\epsilon_0 m} \left[\sum_{c,v,\vec{k}} \left(\frac{2}{m\hbar\omega_{cv}} \right) \frac{|P_{cv}|^2}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \right] \quad (2.27)$$

Calculer les différents moments dipolaires pour un grand nombre de vecteurs d'onde \vec{k} à l'intérieur de la première zone de Brillouin permet de tracer les différentes parties de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique incidente. La figure 2.5 représente les résultats de calcul de fonction diélectrique du GaAs massif par le modèle des liaisons fortes $sp^3d^5s^*$ ainsi que les résultats expérimentaux [2, 14]. Il est clair que les résultats théoriques sont en très bon accord avec l'expérience jusqu'à une énergie d'excitation de 4eV, ce qui est dû au fait que

les dispersions des bandes de valence et des deux premières bandes de conduction sont très bien décrites dans ce modèle. On considère que le désaccord sur la position du pic vers $5eV$ (gap E_2) est vraisemblablement dû aux corrections excitoniques.

Nous avons regroupé dans le tableau 2.1 des résultats de calcul des constantes diélectriques d'autres semiconducteurs, en les comparant aux valeurs expérimentales. Ce modèle permet de trouver les résultats expérimentaux avec une erreur inférieure à 5% pour tous les semiconducteurs de type IV et III-V même en structure wurzite.

2.3 Conclusion

Le modèle $sp3d5s^*$ représente l'état de l'art des calculs théoriques des propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs ce qui lui a valu d'être rapidement adopté par toute la communauté des liaisons fortes [24, 25, 26]. Néanmoins, l'incapacité d'interpolation des fonctions d'onde mono-électroniques représente un obstacle majeur. L'objectif de ce travail étant de surmonter cette difficulté, nous présentons dans la suite notre approche visant à obtenir les fonctions d'onde mono-électroniques en commençant par construire une base d'orbitales de Löwdin en orthogonalisant une base d'orbitales de Slater.

Chapitre 3

Les fonctions de base

Après une introduction à la méthode des liaisons fortes, dans laquelle nous avons discuté les différentes bases du modèle ainsi que les moyens théoriques permettant d'inclure l'interaction avec une onde électromagnétique, nous allons, maintenant, présenter la première étape de la méthode que nous proposons pour atteindre l'objectif de ce travail : obtenir un schéma d'interpolation des fonctions d'onde électroniques dans la méthode des liaisons fortes. Dans un premier temps, nous détaillerons les motivations de ce travail. Puis, nous présenterons le point de départ qui est une base d'orbitales de Slater. Enfin, nous présenterons la manière d'obtenir une base d'orbitales vérifiant toutes les conditions théoriques de la méthode des liaisons fortes.

3.1 Définition du problème

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre 1, l'Hamiltonien des liaisons fortes ne tient pas compte de la forme spatiale des orbitales de la base. La construction de l'Hamiltonien ne considère que la symétrie des orbitales. Ce qui ne permet pas au modèle de décrire explicitement les fonctions d'onde électroniques. Pourtant celles-ci constituent l'ingrédient de base pour calculer beaucoup de propriétés physiques des systèmes étudiés. Pour rendre possible le calcul d'autres propriétés que la structure électronique ou les moments dipolaires par la méthode des liaisons fortes, il est nécessaire de construire un ensemble d'orbitales qui jouera le rôle de base au modèle $sp^3d^5s^*$ et sur laquelle on projettera les vecteurs propres de la matrice Hamiltonien.

Dans le but de franchir cette difficulté, plusieurs modèles de liaisons fortes beaucoup plus sophistiqués ont été développés. Parmi ces modèles, on trouve la méthode **TB-LMTO** (linear-muffin-tin orbitals) [27], la méthode des liaisons fortes basée sur la méthode de Hartree-Fock (**HFTB**) [28] ou encore la méthode des liaisons fortes basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité de charge (**DFTB**) [29], pour n'en citer que quelques unes. Dans toutes ces méthodes, en plus de l'effort computationnel supplémentaire qui fait perdre à la méthode un de ses atouts majeurs, la matrice de l'Hamiltonien des liaisons fortes est calculée à partir d'une base d'orbitales atomiques non orthogonales qui ne remplit donc pas toutes les conditions théoriques de la méthode. L'utilisation de ces bases d'orbitales comme base de projection serait une erreur conceptuelle.

Pour augmenter très significativement le pouvoir explicatif et prédictif de la méthode des liaisons fortes, nous avons choisi une approche différente des méthodes citées ci-dessus. Au lieu de reparamétriser la matrice de l'Hamiltonien à partir d'une base d'orbitales atomiques, nous avons gardé la paramétrisation empirique (obtenue par un ajustement des paramètres pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux) et construit une base d'orbitales de Löwdin paramétrisées. Les paramètres de cette base sont ensuite ajustés pour que les propriétés optiques calculées à partir des fonctions d'onde reproduisent celles calculées par la dérivation de l'Hamiltonien. On espère obtenir ainsi un modèle auto-cohérent. la procédure de paramétrisation et ses difficultés seront discutées dans le prochain chapitre.

Le point de départ de la construction de la base d'orbitales de Löwdin est un ensemble d'orbitales de Slater [7]. Ces orbitales s'écrivent comme un produit d'une fonction radiale $R(r)$ et d'une fonction orthoradiale $Y(\theta, \phi)$. La partie radiale est une fonction exponentielle $r^{n-1} \exp(-\alpha r)$ où n est le premier nombre quantique et α est le coefficient d'écrantage. Dans ce travail, nous considérons un ensemble de dix orbitales de Slater par atome. Pour un atome j situé en \vec{R}_j dans le réseau cristallin, les dix orbitales considérées s'écrivent comme suit :

$$\begin{aligned}
\Psi_s(\vec{r} - \vec{R}_j) &= Y_{0,0}(\theta, \phi) |\vec{r} - \vec{R}_j|^{n_s-1} \exp(-\alpha_s |\vec{r} - \vec{R}_j|) \\
\Psi_{s^*}(\vec{r} - \vec{R}_j) &= Y_{0,0}(\theta, \phi) |\vec{r} - \vec{R}_j|^{n_{s^*}-1} \exp(-\alpha_{s^*} |\vec{r} - \vec{R}_j|) \\
\Psi_x(\vec{r} - \vec{R}_j) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [Y_{1,-1}(\theta, \phi) - Y_{1,1}(\theta, \phi)] |\vec{r} - \vec{R}_j|^{n_p-1} \exp(-\alpha_p |\vec{r} - \vec{R}_j|) \\
\Psi_y(\vec{r} - \vec{R}_j) &= i \sqrt{\frac{1}{2}} [Y_{1,-1}(\theta, \phi) + Y_{1,1}(\theta, \phi)] |\vec{r} - \vec{R}_j|^{n_p-1} \exp(-\alpha_p |\vec{r} - \vec{R}_j|) \\
\Psi_z(\vec{r} - \vec{R}_j) &= Y_{1,0}(\theta, \phi) |\vec{r} - \vec{R}_j|^{n_p-1} \exp(-\alpha_p |\vec{r} - \vec{R}_j|) \\
\Psi_{xz}(\vec{r} - \vec{R}_j) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [Y_{2,-1}(\theta, \phi) - Y_{2,1}(\theta, \phi)] |\vec{r} - \vec{R}_j|^{n_d-1} \exp(-\alpha_d |\vec{r} - \vec{R}_j|) \\
\Psi_{yz}(\vec{r} - \vec{R}_j) &= i \sqrt{\frac{1}{2}} [Y_{2,-1}(\theta, \phi) + Y_{2,1}(\theta, \phi)] |\vec{r} - \vec{R}_j|^{n_d-1} \exp(-\alpha_d |\vec{r} - \vec{R}_j|) \\
\Psi_{xy}(\vec{r} - \vec{R}_j) &= i \sqrt{\frac{1}{2}} [Y_{2,-2}(\theta, \phi) - Y_{2,2}(\theta, \phi)] |\vec{r} - \vec{R}_j|^{n_d-1} \exp(-\alpha_d |\vec{r} - \vec{R}_j|) \\
\Psi_{x^2-y^2}(\vec{r} - \vec{R}_j) &= \sqrt{\frac{1}{2}} [Y_{2,-2}(\theta, \phi) + Y_{2,2}(\theta, \phi)] |\vec{r} - \vec{R}_j|^{n_d-1} \exp(-\alpha_d |\vec{r} - \vec{R}_j|) \\
\Psi_{3z^2-r^2}(\vec{r} - \vec{R}_j) &= Y_{2,0}(\theta, \phi) |\vec{r} - \vec{R}_j|^{n_d-1} \exp(-\alpha_d |\vec{r} - \vec{R}_j|)
\end{aligned} \tag{3.1}$$

Où les fonctions $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques. La forme géométrique de ces orbitales est présentée sur la figure 2.1. La fonction orthoradiale impose que deux orbitales de symétrie différentes et situées sur un même site sont orthogonales. Dans le cas de l'ensemble d'orbitales considéré, nous avons deux orbitales de même symétrie (s et s^*) ce qui fait que cet ensemble de dix orbitales centrées sur un même site cristallin ne forme pas une base orthonormée. En plus, ces orbitales se recouvrent avec les orbitales centrées sur les autres sites cristallins. Avant de décrire la procédure adoptée pour la construction d'une base orthonormée d'orbitales localisées, nous allons discuter les raisons qui nous ont poussé à prendre comme point de départ un ensemble d'orbitales de Slater.

3.2 Choix des orbitales de Slater

L'utilisation des orbitales de Slater comme base de projection des fonctions d'onde monoélectroniques n'est pas une innovation. En effet, plusieurs auteurs ont utilisé cette base de différentes manières, soit en gardant ces orbitales comme elles sont et en négligeant les recouvrements entre les orbitales localisées sur différents atomes, ou en construisant à partir de celles ci une base orthonormée. C'est cette deuxième approche que nous adoptons. Le choix de prendre comme point de départ un ensemble d'orbitales de Slater découle de leurs propriétés très intéressantes, puisque ces orbitales permettent de s'approcher de la description des états électroniques d'un atome isolé tout en gardant une maniabilité mathématique permettant de calculer d'une façon quasi-analytique toutes les propriétés physiques.

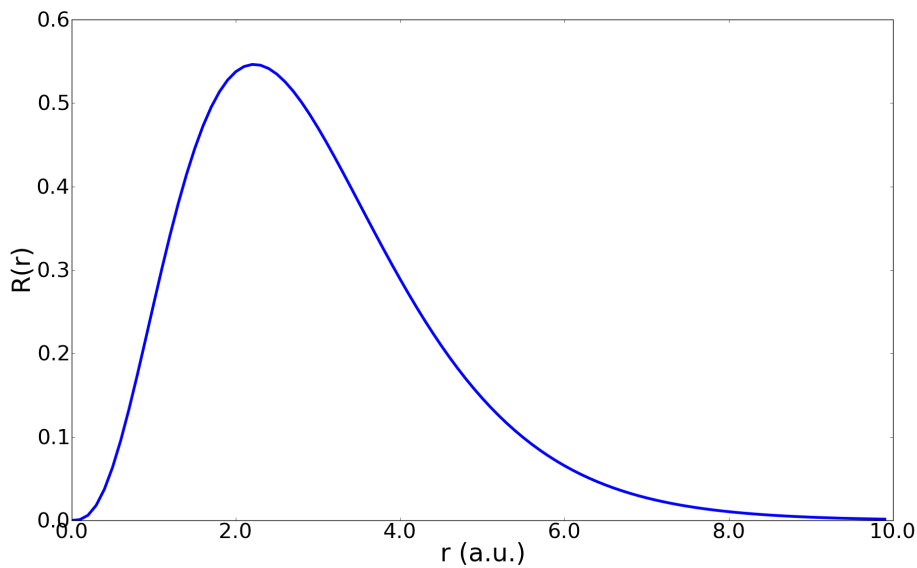


FIGURE 3.1 – Dépendance radiale d'une orbitale de Slater pour $n = 4$ et $\alpha = 1.35$

Considérons une orbitale de Slater $\Psi(\vec{r})$ avec un nombre quantique n et un coefficient d'écrantage α , cette fonction se décompose en un produit d'une fonction orthoradiale $Y(\theta, \phi)$ par une fonction radiale $R_{n\alpha}(r) = r^{n-1} \exp(-\alpha r)$. La fonction radiale pour $n = 4$ et $\alpha = 1.35$ est représenté sur la figure 3.1. Comme une fonction d'onde électronique d'un atome isolé, cette fonction présente un noeud à l'origine et décroît exponentiellement à grande distance, on peut donc la considérer comme la fonction enveloppe d'un état électronique de l'atome isolé. D'autre part, la fonction radiale permet de faire des calculs analytique des différentes propriétés physiques. Par exemple l'intégrale de recouvrement entre deux fonctions radiales $R_{n\alpha}(r)$ et $R_{n_1\alpha_1}(r)$ localisées sur un même site s'écrit :

$$\int_0^{\infty} r^{n-1} \exp(-\alpha r) r^{n_1-1} \exp(-\alpha_1 r) r^2 dr = \frac{\Gamma(n + n_1 + 1)}{(\alpha + \alpha_1)^{n+n_1+1}} \quad (3.2)$$

Où Γ est la fonction d'Euler et $r^2 dr$ est la partie radiale de l'élément de volume

dans le système de coordonnées sphériques. Dans le cas de deux fonctions radiales centrées sur deux sites différents, le calcul de l'intégrale de recouvrement peut aussi se faire de façon analytique comme nous le détaillerons dans le paragraphe suivant. L'autre intérêt des orbitales de Slater est que l'application de l'opérateur position, impulsion ou même d'un potentiel coulombien à ce type de fonction donne une combinaison linéaire d'orbitales de Slater. Calculons par exemple la valeur moyenne de la composante selon l'axe Ox de l'opérateur position entre deux orbitales de Slater Ψ_1 et Ψ_2 , soit : $\mathbf{x}_{12} = \langle \Psi_1 | x | \Psi_2 \rangle$. En remplaçant x par $r \cos \theta$, le calcul de l'opérateur position revient à calculer l'intégrale de recouvrement entre Ψ_1 et une nouvelle orbitale de Slater qui est le produit d'une fonction orthoradiale $Y(\theta, \phi) = \cos \theta Y_2(\theta, \phi)$ et d'une fonction radiale $R(r) = r R_2(r)$. De la même manière, on peut calculer la composante selon l'axe Ox de l'opérateur impulsion, celle-ci étant proportionnelle à $\partial/\partial x$: appliquons cet opérateur à Ψ_2 :

$$\frac{\partial}{\partial x} \Psi_2 = R_2(r) \frac{\partial}{\partial x} Y_2(\theta, \phi) + Y_2(\theta, \phi) \frac{\partial}{\partial x} R_2(r) \quad (3.3)$$

Le premier terme est une orbitale de Slater puisque la dérivation par rapport à x de la fonction orthoradiale donne une fonction orthoradiale. Le deuxième terme peut être développé comme suit :

$$Y_2(\theta, \phi) \frac{\partial}{\partial x} R_2(r) = Y_2(\theta, \phi) \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} R_2(r) = Y_2(\theta, \phi) \sin \theta \cos \phi R_3(r)$$

Ce qui donne aussi une orbitale de Slater. Le calcul des différentes composantes de l'opérateur impulsion revient aussi à calculer des intégrales de recouvrement entre orbitales de Slater.

3.3 Calcul du recouvrement entre orbitales de Slater

Considérons une orbitale de Slater d'un atome situé à l'origine d'un référentiel orthonormé (O, x, y, z) , celle-ci s'écrit :

$$\Psi_1(\vec{r}) = Y_{l'm'}(\theta, \phi) r^{n_1-1} \exp(-\alpha_1 r) \quad (3.4)$$

Et une deuxième orbitale de Slater d'un atome situé au point A sur l'axe (Oz) à une distance R du premier atome. En utilisant les notations définies sur la figure 3.2, on a :

$$\Psi_2(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta_\xi, \phi_\xi) y^{n_2-1} \exp(-\alpha_2 y) \quad (3.5)$$

Nous nous proposons de calculer analytiquement l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales de Slater $\Psi_1(\vec{r})$ et $\Psi_2(\vec{r})$. Pour cela, nous allons commencer par factoriser l'orbitale de Slater centrée sur le point A en une fonction harmonique solide et une fonction à symétrie sphérique :

$$\Psi_2(\vec{r}) = \mathcal{Y}_{lm}(\theta_\xi, \phi_\xi) y^{n_2-l-1} \exp(-\alpha_2 y) \quad (3.6)$$

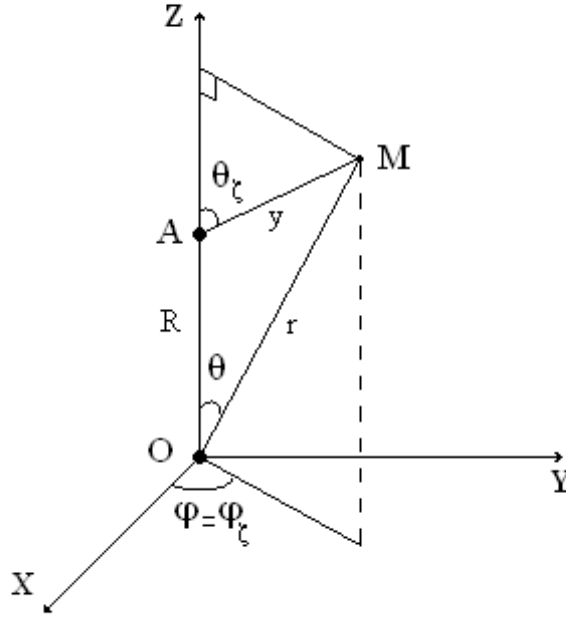


FIGURE 3.2 – Définition du système de coordonnées

Ensuite, l'harmonique solide $\mathcal{Y}_{lm}(\theta_\xi, \phi_\xi) = y^l Y_{lm}(\theta_\xi, \phi_\xi)$ est traduite vers le centre du référentiel. En suivant l'approche de Danos *et al*[30], on obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{lm}(\theta_\xi, \phi_\xi) &= \sum_{\lambda=0}^l \left[\frac{(l+m)(l-m)}{(\lambda+m)(\lambda-m)} \right]^{1/2} \left[\frac{2l+1}{2\lambda+1} \right]^{1/2} \\ &\times \frac{(-1)^{l-\lambda}}{(l-\lambda)!} R^{l-\lambda} r^\lambda Y_{\lambda m}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (3.7)$$

En utilisant les coefficients 3 - j[31], le produit des deux harmoniques sphériques centrées à l'origine $Y_{\lambda m}(\theta, \phi) Y_{\lambda' m'}(\theta, \phi)$ peut être exprimé en terme d'harmoniques sphériques[32, 33] :

$$\begin{aligned} Y_{\lambda m}(\theta, \phi) [Y_{\lambda' m'}(\theta, \phi)]^* &= \sum_{L, M} \left[\frac{(2\lambda+1)(2\lambda'+1)(2L+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \lambda & \lambda' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\begin{pmatrix} \lambda & \lambda' & L \\ m & -m' & -M \end{pmatrix} (-1)^{M+m'} Y_{LM}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Puisque l'intégrande a une symétrie cylindrique, l'intégrale de recouvrement est non nulle seulement lorsque $M = 0$, c'est à dire lorsque $m = m'$, dans ce cas l'équation

3.8 s'écrit :

$$Y_{\lambda m}(\theta, \phi) [Y_{l' m'}(\theta, \phi)]^* = \frac{1}{4\pi} \sum_L [(2\lambda + 1)(2l' + 1)]^{1/2} (2L + 1) \begin{pmatrix} \lambda & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l' & L \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} (-1)^m P_L(\cos \theta) \quad (3.9)$$

Où P_L est le polynôme de Legendre d'ordre L . L'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales de Slater s'écrit :

$$\langle \Psi_1(\vec{r}) | \Psi_2(\vec{r}) \rangle = \sum_{\lambda, L} C(l', l, m, \lambda, L) Q_{\lambda L} \quad (3.10)$$

Où

$$C(l', l, m, \lambda, L) = \left[\frac{(l+m)!(l-m)!}{(\lambda+m)!(\lambda-m)!} \right]^{1/2} [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \times \frac{(-1)^{l-\lambda}}{(l-\lambda)!} (-1)^m (2L+1) \times \begin{pmatrix} \lambda & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l' & L \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Et

$$Q_{\lambda L} = \frac{1}{4\pi} R^{l-\lambda} \int r^{n_1+\lambda-1} e^{-\alpha_1 r} P_L(\cos \theta) y^{n_2-l-1} e^{-\alpha_2 y} d^3 \mathbf{r} = \frac{1}{2} R^{l-\lambda} \int_0^\infty r^{n_1+\lambda-1} e^{-\alpha_1 r} \int_0^\pi P_L(\cos \theta) y^{n_2-l-1} e^{-\alpha_2 y} \sin \theta d\theta r^2 dr \quad (3.12)$$

Pour simplifier cette intégrale, il faut faire un changement de variable et intégrer par rapport à y au lieu de θ , y s'écrivant comme : $y = [r^2 - 2rR \cos \theta + R^2]^{1/2}$, l'intégrale $Q_{\lambda L}$ devient :

$$Q_{\lambda L} = \frac{1}{2} R^{l-\lambda-1} \int_0^\infty r^{n_1+\lambda} e^{-\alpha_1 r} \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}^{|\mathbf{r}+\mathbf{R}|} P_L([r^2 + R^2 - y^2]/2rR) y^{n_2-l} e^{-\alpha_2 y} dy dr \quad (3.13)$$

En développant le polynôme de Legendre et en appliquant la formule du binôme de Newton à chacun de ces termes, on obtient :

$$P_L([r^2 + R^2 - y^2]/2rR) = \frac{1}{2^L} \sum_{k=0}^{\lfloor L/2 \rfloor} (-1)^k \frac{(2L-2k)!}{k!(L-k)!(L-2k)!} \left[\frac{r^2 + R^2 - y^2}{2rR} \right]^{L-2k} = \sum_{k=0}^{\lfloor L/2 \rfloor} \sum_{p=0}^{L-2k} D_{Lkp} R^{L-2k-2p} r^{2k-L} (r^2 - y^2)^p \quad (3.14)$$

Où $[L/2]$ est la partie entière de $L/2$ et :

$$D_{Lkp} = \frac{(-1)^k (2L - 2k)!}{2^{2L-2k} k! (L - k)! p! (L - 2k - p)!} \quad (3.15)$$

Il s'ensuit :

$$Q_{\lambda L} = \sum_{k=0}^{[L/2]} \sum_{p=0}^{L-2k} D_{Lkp} R^{l-\lambda+L-2k-2p-1} J(n_1 + \lambda + 2k - L, n_2 - l, p) \quad (3.16)$$

Où

$$J(M, N, p) = \frac{1}{2} \int_0^\infty r^M e^{-\alpha_1 r} \int_{|r-R|}^{|r+R|} (r^2 - y^2)^p y^N e^{-\alpha_2 y} dy dr \quad (3.17)$$

Nous avons ainsi exprimé l'intégrale de recouvrement entre deux orbitales de Slater distantes comme une combinaison linéaire des fonctions $J(M, N, p)$. Nous allons voir maintenant la manière de faire un calcul numérique exact de ces fonctions. Posons le changement de variables $t = r + y$ et $w = r - y$, ceci permet de transformer la fonction J comme suit :

$$\begin{aligned} J(M, N, p) &= \frac{1}{2^{M+N+2}} \int_{R-R}^\infty \int_{-R}^R (t+w)^M (t-w)^N t^p w^p e^{-(\alpha_1+\alpha)t/2} e^{-(\alpha_1-\alpha)w/2} dw dt \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu=0}^{M+N} B_{MN\mu} \int_{R-R}^\infty \int_{-R}^R t^{\mu+p} w^{M+N-\mu+p} e^{-(\alpha_1+\alpha)t/2} e^{-(\alpha_1-\alpha)w/2} dw dt \\ &= \frac{1}{2} R^{M+N+2p+2} \sum_{\mu=0}^{M+N} B_{MN\mu} \int_1^\infty t^{\mu+p} e^{-ut/2} dt \int_{-1}^1 w^{M+N-\mu+p} e^{-vw/2} dw \end{aligned} \quad (3.18)$$

Où

$$\begin{aligned} B_{MN\mu} &= \frac{1}{2^{M+N+1}} \sum_i (-1)^{N-\mu+i} \binom{M}{i} \binom{N}{\mu-i} \\ u &= (\alpha_1 + \alpha)R/2 \\ v &= (\alpha_1 - \alpha)R/2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Ainsi, nous avons exprimé l'intégrale à deux dimensions par rapport à r et y en une combinaison linéaire de produits de deux intégrales à une dimension, le résultat s'écrit plus simplement comme :

$$J(M, N, p) = R^{M+N+2p+2} \sum_{\mu=0}^{M+N} B_{MN\mu} F_{\mu+p}(u) G_{M+N-\mu+p}(v) \quad (3.20)$$

Où

$$F_s(u) = (-1)^s \frac{d^s}{du^s} \frac{e^{-u}}{u} \quad (3.21)$$

$$G_s(v) = (-1)^s \frac{d^s}{dv^s} \frac{\sinh v}{v} \quad (3.22)$$

En utilisant la règle de Leibniz, ces deux dérivations peuvent être calculées à partir des relations suivantes :

$$F_s(u) = s! \frac{e^{-u}}{u^{s+1}} \sum_{i=0}^s \frac{u^i}{i!} \quad (3.23)$$

$$G_s(v) = \frac{1}{2} \frac{s!}{v^{s+1}} \left[e^v \sum_{i=0}^s (-1)^i \frac{v^i}{i!} - e^{-v} \sum_{i=0}^s \frac{v^i}{i!} \right] \quad (3.24)$$

L'évaluation numérique de $F_s(u)$ ne présente pas de problème, puisque tous les termes sont de même signe, par contre l'évaluation de $G_s(v)$ présente une difficulté pour les petites valeurs de v . Au voisinage de $v = 0$, cette difficulté peut être contournée en développant la fonction $\sinh v$ en série de Taylor, ce qui permet de trouver le résultat suivant :

$$\left. \frac{d^s}{dv^s} \frac{\sinh v}{v} \right|_{v=0} = \begin{cases} \frac{1}{s+1} & \text{si } s \text{ est paire} \\ 0 & \text{si } s \text{ est impaire} \end{cases} \quad (3.25)$$

L'évaluation numérique de $G_s(v)$ sera discutée dans l'annexe A.

Considérons maintenant le cas le plus général, où le premier atome est situé à l'origine et le second atome est situé à la position $\mathbf{R}_\eta = R(L, M, N)$ où L , M et N représentent les cosinus directeurs. Dans ce système de coordonnées les harmoniques sphériques des deux atomes sont toujours définies par rapport à l'axe (Oz) , c'est à dire que l'angle polaire θ est mesuré à partir de l'axe positif (Oz) . Afin de calculer l'intégrale de recouvrement entre deux orbitales de Slater centrées chacune sur l'un des deux atomes, nous allons définir les harmoniques sphériques pivotées $Y_{lm}^{(\eta)}(\theta_\eta, \phi_\eta)$, où θ_η est l'angle polaire mesuré à partir de la direction \mathbf{R}_η et ϕ_η est l'azimuth. On définit aussi les angles d'Euler β et γ (Figure 3.3) qui sont reliés au cosinus directeurs de \mathbf{R}_η par :

$$\cos \beta = N \quad , \quad \sin \beta = \sqrt{1 - N^2} \quad (3.26)$$

$$\sin \gamma = \frac{M}{\sqrt{1 - N^2}} \quad , \quad \cos \gamma = \frac{L}{\sqrt{1 - N^2}} \quad (3.27)$$

La symétrie cylindrique du système permet de prendre le troisième angle d'Euler nul [34]. Les harmoniques sphériques définies par rapport à \mathbf{R}_η et celles définies par rapport à (Oz) sont reliées par [35, 36, 37] :

$$Y_{lm}^{(\eta)}(\theta_\eta, \phi_\eta) = \sum_{m'} D_{m',m}^l(\beta, \gamma) Y_{lm'}(\theta, \phi) \quad (3.28)$$

$$D_{m',m}^l(\beta, \gamma) = \langle lm | R(\beta, \gamma) | lm' \rangle = e^{i\gamma m'} d_{m,m'}^l(\beta) \quad (3.29)$$

Où $R(\beta, \gamma)$ est la matrice de rotation qui permet de passer de l'axe (Oz) à \mathbf{R}_η et $d_{m,m'}^l(\beta)$ est défini par :

$$d_{m,m'}^l(\beta) = \left(\frac{1+N}{2} \right)^l \left(\frac{1-N}{1+N} \right)^{m/2-m'/2} [(l+m')!(l-m')!(l+m)!(l-m)!]^{1/2} \\ \times \sum_{t=0}^{2l+1} \frac{(-1)^t}{(l+m'-t)!(l-m-t)!t!(t+m-m')!} \left(\frac{1-N}{1+N} \right)^t \quad (3.30)$$

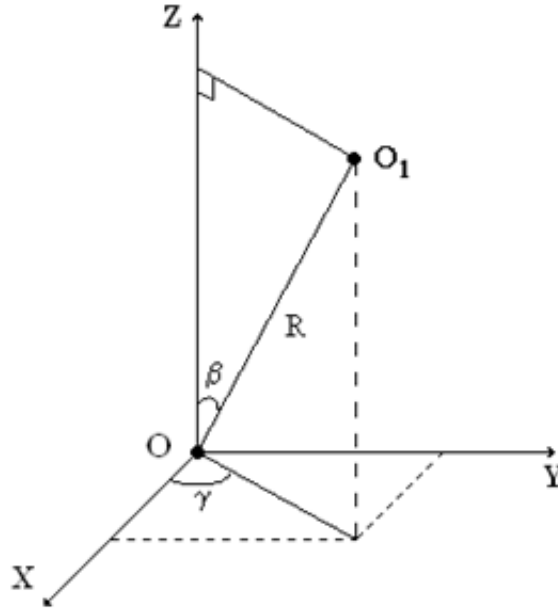


FIGURE 3.3 – Définition du système de coordonnées et des angles d'Euler

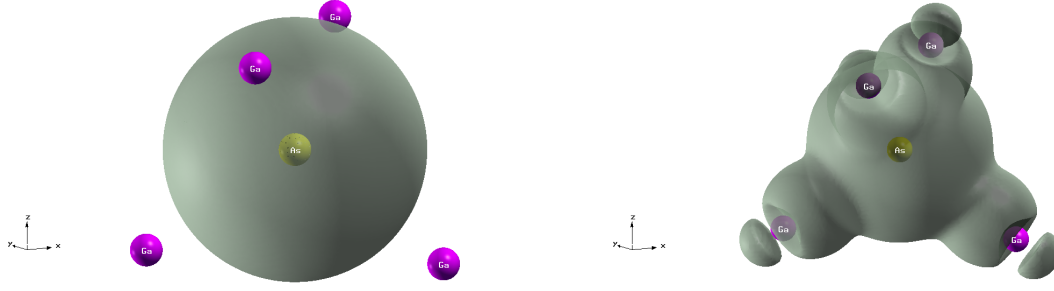
Ces relations permettent d'exprimer l'intégrale de recouvrement entre deux orbitales de Slater situées sur deux atomes du réseau cristallin et séparées d'une distance R comme une combinaison linéaire d'intégrales de recouvrement entre des orbitales de Slater centrées sur deux points de l'axe (Oz) séparés de la même distance R . Dans la pratique, nous avons une base composée de dix orbitales de Slater, nous calculons la matrice $S(R \cdot \mathbf{u}_z)$ qui regroupe toutes les intégrales de recouvrement entre les dix orbitales de Slater centrées à l'origine du référentiel et dix autres orbitales centrées sur le point de l'axe (Oz) situé à une distance R de l'origine. Puis, nous obtenons la matrice de recouvrement dans une direction définie par les cosinus directeurs (L, M, N) par la relation :

$$S(R(L, M, N)) = T^{-1}(L, M, N)S(R \cdot \mathbf{u}_z)T(L, M, N) \quad (3.31)$$

Où $T(L, M, N)$ est la matrice de rotation qui transforme la base d'orbitale de Slater définies par rapport à (Oz) en une base d'orbitales définies par rapport à $R(L, M, N)$. La construction de cette matrice sera présentée dans l'annexe B.

3.4 Calcul du moment dipolaire entre orbitales de Slater

Nous nous proposons maintenant de calculer le moment dipolaire entre les orbitales $\Psi_1(\vec{r})$ et $\Psi_2(\vec{r})$ définies dans les équations 3.4 et 3.5. Dans l'espace réel, le

FIGURE 3.4 – Orbitales de symétrie s avant et après orthogonalisation

moment dipolaire est défini par :

$$\vec{p}_{12} = i\hbar \langle \Psi_1(\vec{r}) | \nabla | \Psi_2(\vec{r}) \rangle \quad (3.32)$$

Il est plus simple de calculer analytiquement $\vec{p}_{21} = -\vec{p}_{12} = i\hbar \langle \Psi_2(\vec{r}) | \nabla | \Psi_1(\vec{r}) \rangle$. Comme pour le calcul du recouvrement, $\Psi_2(\vec{r})$ se décompose en combinaison linéaire d'orbitale de Slater centrées sur le centre du référentiel (équation 3.7). En suite, l'opérateur nabla est appliqué à l'orbitale $\Psi_1(\vec{r})$. En coordonnées sphériques cet opérateur s'écrit :

$$\nabla = \vec{u}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \vec{u}_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \vec{u}_\phi \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3.33)$$

L'harmonique sphérique $Y_{l'm'}$ s'écrit :

$$Y_{l'm'} = \xi P_{l'm'}(\cos \theta) e^{im'\phi} \quad (3.34)$$

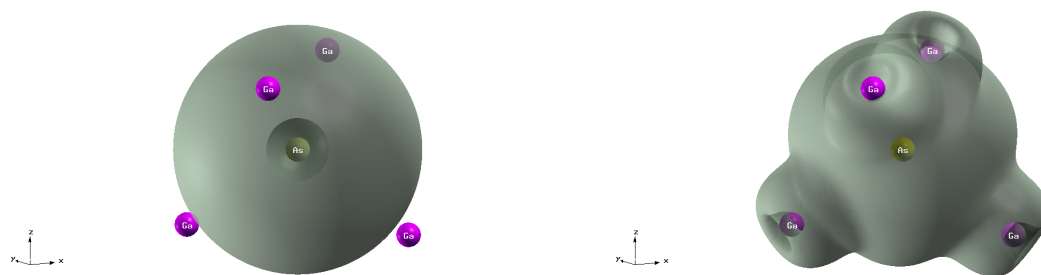
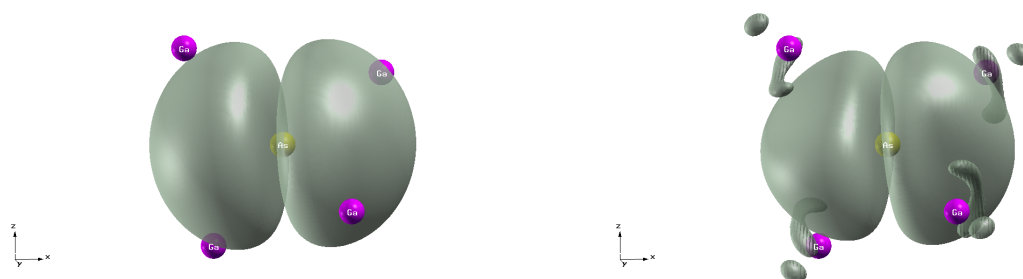
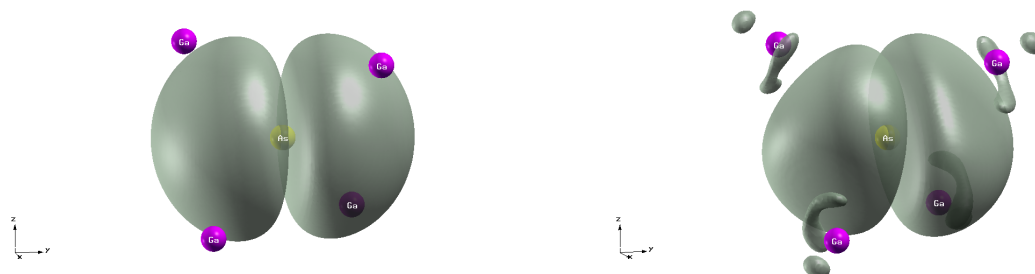
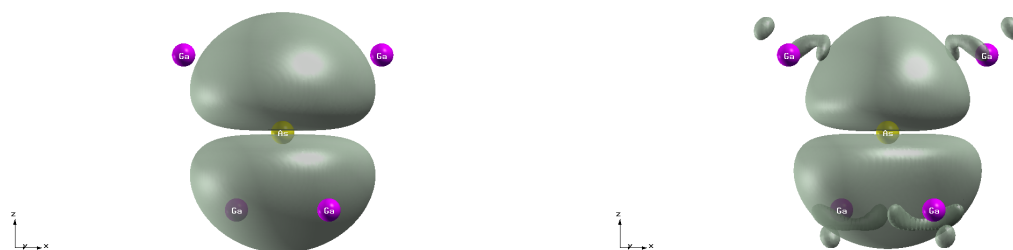
Où ξ est une constante. Ainsi, on obtient :

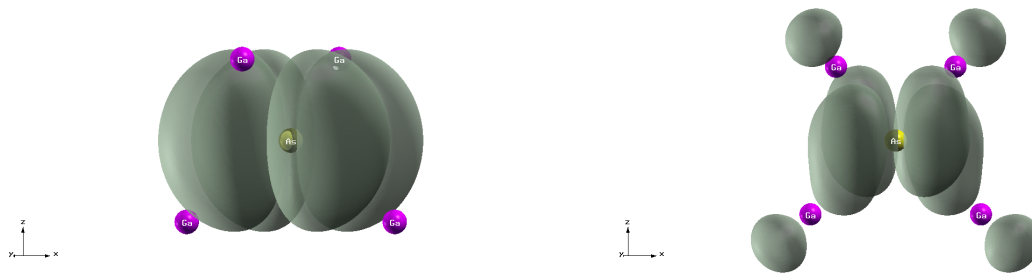
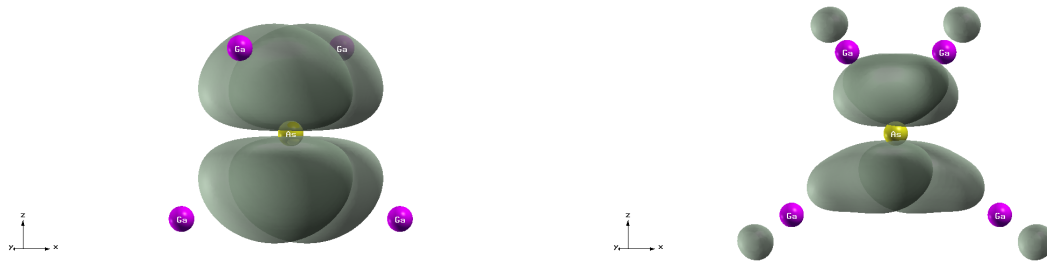
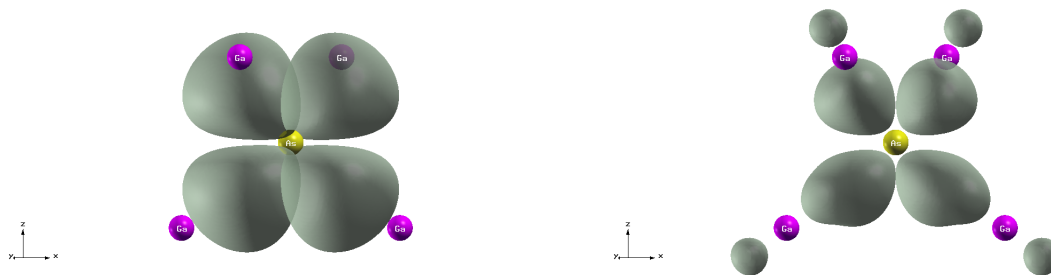
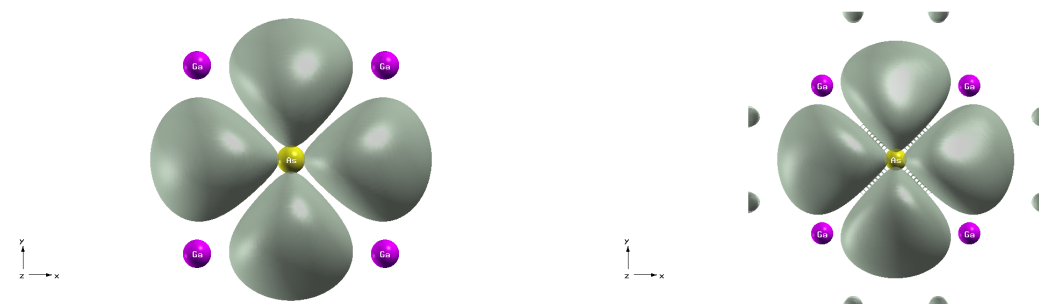
$$\begin{aligned} \nabla \Psi_1(\vec{r}) = & Y_{l'm'} \frac{\partial}{\partial r} r^{n_1-1} \exp(-\alpha_1 r) \vec{u}_r \\ & + \frac{1}{r} r^{n_1-1} \exp(-\alpha_1 r) \xi e^{im'\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} P_{l'm'}(\cos \theta) \vec{u}_\theta \\ & + \frac{1}{r \sin \theta} \xi P_{l'm'}(\cos \theta) r^{n_1-1} \exp(-\alpha_1 r) \frac{\partial}{\partial \phi} e^{im'\phi} \vec{u}_\phi \end{aligned} \quad (3.35)$$

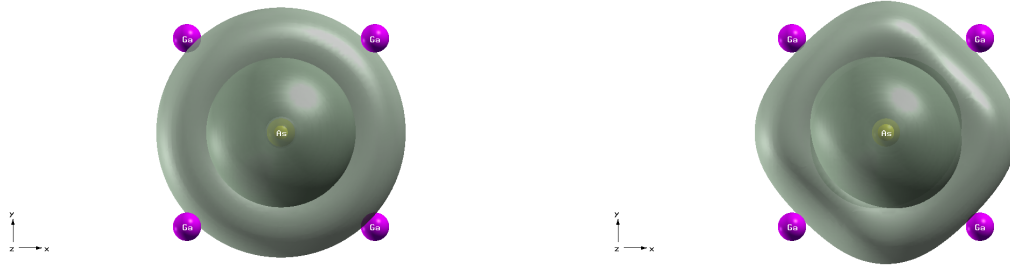
Le moment dipolaire se décompose en trois composantes, chacune peut être calculée de la même manière que les intégrales de recouvrement dont le calcul a été développé dans le paragraphe précédent. Chacune des composantes du moment dipolaire s'écrit comme une combinaison linéaire de fonctions J (équation 3.18).

3.5 Orbitales de Löwdin

Nous allons maintenant décrire la procédure utilisée pour construire la base d'orbitales de Löwdin. Considérons un cristal d'arséniure de gallium GaAs avec un atome d'arsenic pris au centre du réseau cristallin et une base d'orbitales de Slater composée de dix orbitales par atome : quatre orbitales de valence (une de symétrie s

FIGURE 3.5 – Orbitales de symétrie s^* avant et après orthogonalisationFIGURE 3.6 – Orbitales de symétrie p_x avant et après orthogonalisationFIGURE 3.7 – Orbitales de symétrie p_y avant et après orthogonalisationFIGURE 3.8 – Orbitales de symétrie p_z avant et après orthogonalisation

FIGURE 3.9 – Orbitale de symétrie d_{xy} avant et après orthogonalisationFIGURE 3.10 – Orbitales de symétrie d_{yz} avant et après orthogonalisationFIGURE 3.11 – Orbitale de symétrie d_{zx} avant et après orthogonalisationFIGURE 3.12 – Orbitale de symétrie $d_{x^2-y^2}$ avant et après orthogonalisation

FIGURE 3.13 – Orbitales de symétrie $d_{3z^2-r^2}$ avant et après orthogonalisation

Orbitale	Ga	As
s	$r^3 \exp(-1.35 r)$	$r^3 \exp(-1.7 r)$
p	$r^3 \exp(-1.35 r)$	$r^3 \exp(-1.7 r)$
d	$r^4 \exp(-0.27 r)$	$r^4 \exp(-0.27 r)$
s^*	$r^4 \exp(-0.325 r)$	$r^4 \exp(-0.4 r)$

TABLE 3.1 – Parties radiales des orbitales de Slater du galium (Ga) et de l'arsenic (As)

et trois de symétrie p) et six orbitales vacantes (cinq de symétrie d et une de symétrie s qu'on notera s^*). Nous prenons comme paramètres de départ ceux définis par Slater[7] et utilisant comme nombre quantique principal l'entier le plus proche puisque le calcul analytique développé plus haut n'est possible que pour des nombres quantiques entiers. Les parties radiales des orbitales de base sont présentées dans le tableau 3.1. Nous construisons ensuite la matrice de recouvrement pour un nombre fini de voisins, ce nombre dépendant des paramètres des orbitales de base puisqu'on ne considère que les atomes dont les orbitales ont des recouvrements non négligeables avec les orbitales de l'atome central. Il faut donc repérer l'orbitale la plus étendue, dans ce cas c'est l'orbitale s^* du Ga dont la densité devient négligeable pour une distance $R_c = 16 \text{ u.a.}$, il suffit alors de considérer tous les atomes se trouvant à l'intérieur d'une sphère de rayon $2R_c$. Pour obtenir une base orthonormée, il faut trouver la matrice de transfert X telle que :

$$\mathbb{I} = X^\dagger S X \quad (3.36)$$

Où \mathbb{I} est la matrice identité. Il existe plusieurs choix possible pour construire la matrice X , on peut par exemple citer la méthode d'orthogonalisation de Gram-Schmidt qui consiste à garder le premier élément de la base et de retrancher de l'élément suivant sa composante suivant le premier élément et répéter ensuite la même procédure jusqu'à obtenir une base orthogonale, ce qui se traduit par la relation :

$$X'_i = \frac{X_i - \sum_{j=1}^{i-1} \langle X_i | X'_j \rangle X'_j}{|X_i - \sum_{j=1}^{i-1} \langle X_i | X'_j \rangle X'_j|} \quad (3.37)$$

Où X_i et X'_i sont le i ème élément respectivement de la base de départ et de la base orthonormée. Cette méthode n'est pas adaptée à notre système. En effet, si on prend par exemple comme premier élément de la base l'orbitale p_x du premier proche voisin

situé au point $(1/4, 1/4, 1/4)a$, où a est le paramètre de maille du réseau cristallin, et comme second élément de la base l'orbitale de symétrie s de l'atome central, le second élément de la base orthonormée serait le résultat d'une hybridation de l'orbitale s et d'une seule orbitale p et aura une symétrie différente de celle du cristal. Il n'appartiendrait donc à aucune des représentations du groupe T_d . Il serait difficile d'utiliser les résultats d'une telle procédure comme base de l'hamiltonien des liaisons fortes.

Le choix le plus adéquat est d'utiliser la procédure d'orthogonalisation de Löwdin, où $X = S^{-1/2}$. La base d'orbitales de Löwdin C' est donnée par la relation $C' = X C$. La matrice X est obtenue par la relation :

$$X = S^{-1/2} = T \sigma^{-1/2} T^\dagger \quad (3.38)$$

Où T est la matrice de transfert qui transforme S en une matrice diagonale σ . En d'autres termes, les vecteurs de T représentent les vecteurs propres de S et σ est la matrice diagonale dont les éléments diagonaux sont les valeurs propres de S .

Les orbitales obtenues par la procédure d'orthogonalisation de Löwdin s'expriment comme une combinaison linéaire des orbitales de Slater de tous les atomes du cristal. Cependant, chaque orbitale de Löwdin est essentiellement composée de l'orbitale de Slater qui lui correspond avec une petite contribution des orbitales des atomes voisins, juste la contribution qu'il faut pour assurer l'orthogonalité. Les figures 3.4 à 3.13 montrent la comparaison entre les orbitales de Slater et celles de Löwdin centrées sur l'atome d'arsenic placé au centre du référentiel. Les isosurfaces tracées contiennent 80% de la densité. Il est clair que les orbitales de Löwdin n'ont pas les mêmes symétries que les orbitales de Slater, elles ont plutôt les symétries du cristal. On pourrait donc se demander si par exemple l'orbitale de Löwdin de symétrie s peut être considérée comme une fonction de la représentation Γ_1 . En fait, pour modéliser les fonctions d'onde mono-électroniques dans le cas d'un matériau massif, nous construisons une matrice de recouvrement S_B entre les sommes de Bloch et non pas entre les orbitales de Slater individuelles de chaque atome. Dans ce cas, nous obtenons une matrice de taille 20×20 , et chaque somme de Bloch ne se recouvre qu'avec les sommes de Bloch appartenant à la même représentation. L'orthogonalisation de la matrice S_B peut donc se faire par Blocs et il est certain que les sommes de Bloch orthogonales appartiennent à la même représentation que les sommes de Bloch construites à partir d'orbitales de Slater.

3.6 Conclusion

Nous avons construit une base d'orbitales orthonormées, vérifiant toutes les exigences théoriques de la méthode des liaisons fortes, à partir d'orbitales de Slater ayant des coefficients d'écrantage arbitraires. En changeant les paramètres de départ on obtient des orbitales de Löwdin différentes. Le problème qui se pose maintenant est de trouver les paramètres d'écrantage qui permettent la représentation des

fonctions d'onde mono-électroniques du cristal massif GaAs dans l'espace réel. La méthode de paramétrisation sera discutée dans le chapitre suivant, et les fonctions d'onde obtenues seront comparées aux résultats de calcul pseudopotentiel empirique (**PPE**) et de la méthode de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) dans l'approximation de la densité locale (**LDA**).

Chapitre 4

Modélisation des fonctions de Bloch à partir de différents modèles théoriques

Nous avons jusqu'à présent construit une base orthonormée d'orbitales de Löwdin à partir d'orbitales de type Slater. Nous allons montrer dans ce chapitre que les paramètres d'écrantage atomiques couramment utilisés ne permettent pas de retrouver les bonnes propriétés optiques des matériaux considérés. Nous allons donc discuter la procédure de paramétrisation à utiliser et comparer les fonctions d'ondes trouvées avec des calculs pseudopotentiel empirique et *ab initio*. Dans un premier temps, nous allons introduire la méthode pseudopotentiel empirique ainsi que la méthode de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Ensuite, nous présenterons la procédure utilisée pour calculer les paramètres d'écrantage permettant de retrouver les propriétés optiques de GaAs et nous allons comparer les fonctions d'ondes obtenues par les différentes méthodes.

4.1 Méthode des Pseudo-potentiels empiriques

La méthode des pseudopotentiels empiriques **PPE** a été développée dans les années 1960 [2] comme un moyen de résolution de l'équation de Schrödinger d'un cristal massif sans chercher à connaître exactement le potentiel ressenti par un électron dans le cristal. Contrairement aux méthodes existantes à l'époque, cette méthode donne une assez bonne représentation de la structure électronique des cristaux sans un grand effort numérique. L'idée de base de la méthode est de diviser les électrons d'un atome du cristal en un ensemble d'électrons du cœur, fortement liés au noyau, et des électrons de valence qui ressentent un "pseudopotentiel" qui est créé par le noyau et écranté par les électrons du cœur. Puisque le pseudopotentiel peut être développé en série de Fourier comme une combinaison linéaire d'ondes planes, une équation aux valeurs propres, reliant les niveaux d'énergies au vecteur d'onde, peut être établie. Bien que les coefficients de Fourier du pseudopotentiel ne soient pas connus, ils sont déterminés empiriquement pour un cristal donné en ajustant les propriétés électroniques du cristal calculées avec les résultats expérimentaux. Dans la suite nous allons suivre la démarche de Cohen et Bergstresser [38] pour calculer

la structure de bande de semiconducteurs de structure diamant et blende de zinc. L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (4.1)$$

Le théorème de Bloch nous permet d'exprimer les fonction d'ondes en termes d'ondes planes :

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

Puisque les fonctions d'onde et le potentiel ont la même périodicité que le cristal, ils peuvent être écrit comme une somme infinie d'ondes planes :

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_l A_{\mathbf{K}_l} e^{i\mathbf{K}_l\cdot\mathbf{r}} \quad (4.3)$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_m V_{\mathbf{K}_m} e^{i\mathbf{K}_m\cdot\mathbf{r}} \quad (4.4)$$

Où \mathbf{K}_l et \mathbf{K}_m sont les vecteurs du réseau réciproque et les paramètres A et V sont les coefficients de Fourier des fonctions d'onde et du potentiel pour un réseau réciproque donné. Lorsqu'on remplace les équations 4.3 et 4.4 dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m^*} \sum_l |\mathbf{k} + \mathbf{K}_l|^2 A_{\mathbf{K}_l} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_l)\cdot\mathbf{r}} + \sum_l \sum_m A_{\mathbf{K}_l} V_{\mathbf{K}_m} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_l+\mathbf{K}_m)\cdot\mathbf{r}} \\ = E(\mathbf{k}) \sum_l A_{\mathbf{K}_l} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_l)\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Cette équation est ensuite multipliée par la fonction $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_n)\cdot\mathbf{r}}$ et intégrée sur tout le volume du cristal. Ainsi on obtient :

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \sum_l |\mathbf{k} + \mathbf{K}_l|^2 A_{\mathbf{K}_l} \delta_{l,n} + \sum_l \sum_m A_{\mathbf{K}_l} V_{\mathbf{K}_m} \delta_{m,n-l} = E(\mathbf{k}) \sum_l A_{\mathbf{K}_l} \delta_{l,n} \quad (4.6)$$

On peut donc éliminer une sommation de chaque terme de l'équation précédente. L'équation aux valeurs propres recherchée s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_l|^2 A_{\mathbf{K}_l} + \sum_l A_{\mathbf{K}_l} V_{\mathbf{K}_{n-l}} = E(\mathbf{k}) A_{\mathbf{K}_n} \quad (4.7)$$

Afin de résoudre cette équation, il faut diagonaliser numériquement la matrice Hamiltonien dont les termes s'écrivent comme suit :

$$H_{i,j} = \frac{\hbar^2}{2m^*} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_i|^2 \delta_{i,j} + V_{\mathbf{K}_{i-j}} \quad (4.8)$$

Dans le cas d'un semiconducteur de type IV ou III-V, une cellule unitaire contient deux atomes et le potentiel doit contenir la contribution des deux atomes. Nous allons suivre la convention de Cohen et Bergstresser qui permet de simplifier l'écriture du potentiel en considérant l'origine du repère à mi-chemin entre les deux atomes constituant la cellule unitaire. Ainsi le potentiel s'écrit comme une somme d'une partie symétrique et d'une partie antisymétrique :

$$V_{\mathbf{K}_m} = V_{\mathbf{K}_m}^S \cos(\mathbf{K}_m \cdot \vec{\tau}) + i V_{\mathbf{K}_m}^A \sin(\mathbf{K}_m \cdot \vec{\tau}) \quad (4.9)$$

Dans le cas des matériaux considérés, un atome est repéré par le vecteur $\vec{\tau}$ par rapport à l'origine et l'autre atome par le vecteur $-\vec{\tau}$:

$$\vec{\tau} = a \left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right) \quad (4.10)$$

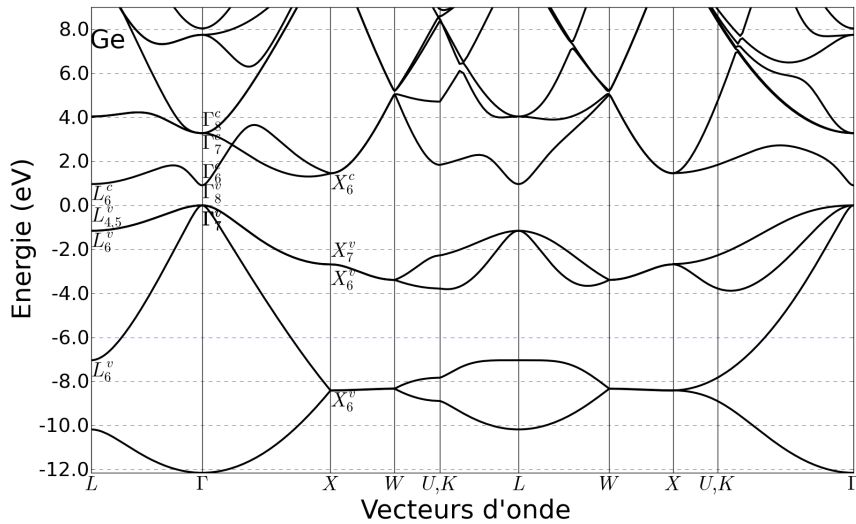


FIGURE 4.1 – Structure électronique du germanium calculée par la méthode des pseudopotentiels empiriques

Les termes $V_{\mathbf{K}_m}^S$ et $V_{\mathbf{K}_m}^A$ sont appelés facteur de forme et sont généralement déterminés empiriquement. Il a été démontré que six facteurs de forme sont suffisants pour calculer la structure électronique avec une bonne précision. Nous avons créé un programme informatique (écrit en *Fortran*) permettant de calculer la structure de bandes des semiconducteurs étudiés. Le tableau 4.1 montre les facteurs de forme de quelques semiconducteurs tels que donnés par Chelikowsky *et al* [39]. Les figures 4.1 et 4.2 montrent les structures de bande du germanium et de l'arseniure de gallium.

La méthode des pseudopotentiels empiriques permet aussi de visualiser les fonctions d'onde mono-électroniques dans l'espace réel. En effet, les vecteurs propres de la matrice Hamiltonien se projettent sur la base d'ondes planes considérée. La figure 4.3 représente la fonction d'onde correspondant à l'état s de valence au centre de la

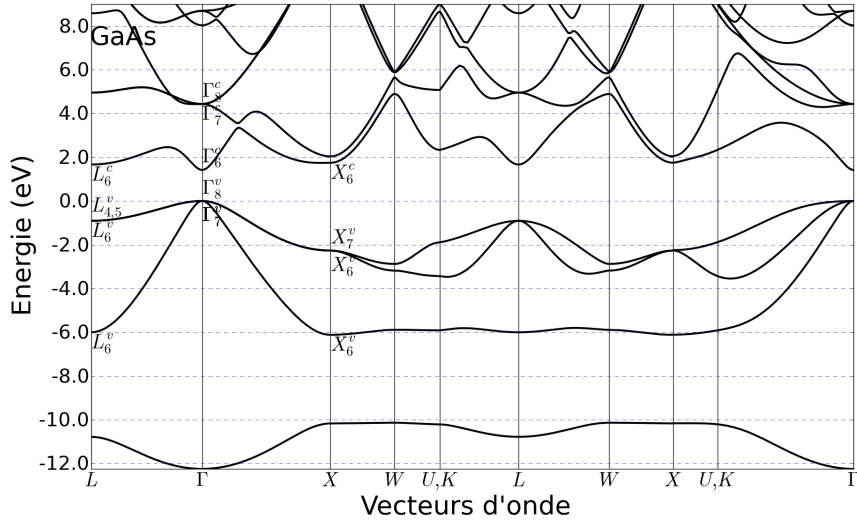


FIGURE 4.2 – Structure électronique de l'arséniure de gallium calculée par la méthode des pseudopotentiels empiriques

	V_3^S	V_8^S	V_{11}^S	V_3^A	V_4^A	V_{11}^A
Si	-0.211	0.04	0.08	0	0	0
Ge	-0.269	0.038	0.035	0	0	0
GaAs	-0.252	0	0.08	0.068	0.066	0.012

TABLE 4.1 – Facteurs de forme de quelque semiconducteurs de type IV et III-V (en Rydbergs)

zone de Brillouin. Il est aussi possible à partir de ces fonctions d'onde de calculer les différents moments dipolaires en utilisant la relation :

$$\vec{P}_{l,m} = -i\hbar\langle\Psi_l(\mathbf{k}, \mathbf{r})|\vec{\nabla}|\Psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \quad (4.11)$$

Le calcul des moments dipolaires est très simple puisque le gradient d'une onde plane $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ de vecteur d'onde \vec{k} s'écrit :

$$\vec{\nabla}\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = i\vec{k}\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (4.12)$$

Cependant, la méthode des pseudopotentiels empiriques ne constitue qu'une approximation utilisant un nombre limité de paramètres pour reproduire les résultats de calculs plus complexes. Augmenter le nombre de facteurs de forme mène à une augmentation significative de la taille de la matrice Hamiltonien, ce qui rend la résolution numérique du système d'équations beaucoup plus contraignante, sans pour autant améliorer la précision des énergies calculées. Cette méthode ne permet pas de traiter les discontinuités de composition au niveau des systèmes étudiés, et ne permet donc pas de calculer les propriétés électroniques et optiques des nanostructures. Le but des calculs effectués ici par cette méthode est de comparer les résultats de la méthode des liaisons fortes dans une base non-orthogonale avec les résultats des autres méthodes existantes, dans le cas des matériaux massifs.

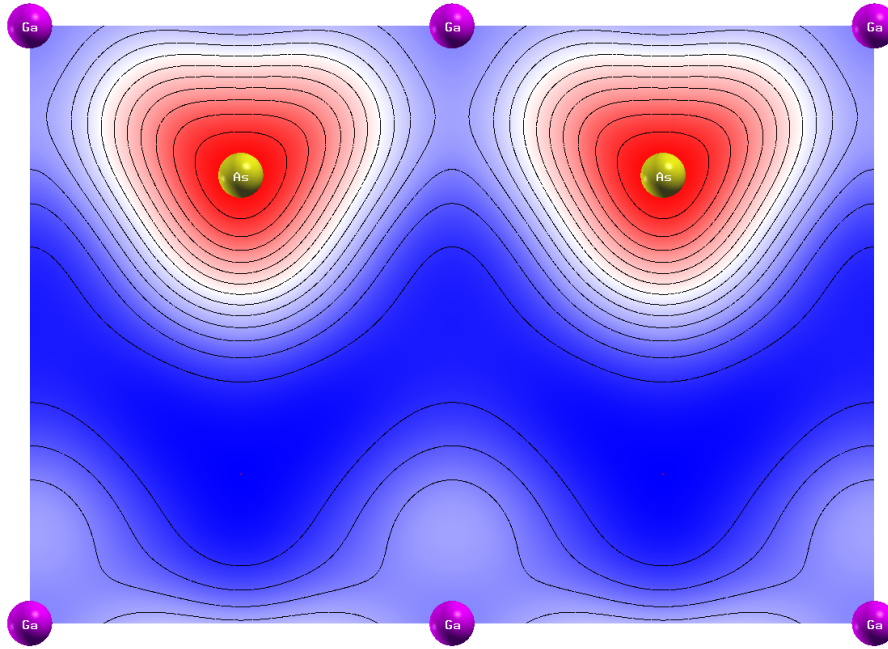


FIGURE 4.3 – Courbes d’isodensité dans le plan (110) de l’état de Bloch S de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif (pseudopotentiels empiriques)

4.2 Méthode Ab initio

Un calcul de propriétés physiques d’un système donné est dit *ab initio* s’il ne repose que sur les lois physiques de base, il ne comporte donc pas d’approximation ni de postulats additionnels. Nous avons au cours de ce travail utilisé le programme informatique **ABINIT** pour effectuer le calcul des propriétés électroniques et optiques de GaAs et du Ge massifs. Nous allons, dans ce qui suit, présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) ainsi que la méthode des fonctions de Green (**GW**) permettant une meilleur détermination des états excités.

4.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

L’objet principal de la méthode de la fonctionnelle de la densité est de calculer l’état fondamental du système étudié. Nous nous placerons dans le cadre de l’approximation de Born-Oppenheimer indépendante du temps et non relativiste. Dans ce cas, l’équation de Schrödinger s’écrit :

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (4.13)$$

Où N est le nombre d’électrons dans le système. L’Hamiltonien H est une somme de trois termes : L’énergie cinétique des électrons, L’interaction avec le potentiel extérieur V_{ext} et l’interaction électron-électron V_{ee} :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V_{ext} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.14)$$

Dans le cas d'un cristal, le potentiel "extérieur" est tout simplement l'interaction des électrons avec les noyaux constituant le réseau cristalin :

$$V_{ext} = - \sum_{\alpha}^{N_{atome}} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (4.15)$$

Où \vec{r}_i est la position de l'électron i et Z_{α} est la charge du noyau situé en \vec{R}_{α} . Posons l'opérateur F tel que : $H = F + V_{ext}$. L'opérateur F est le même pour tout système de N électrons. Ainsi, l'Hamiltonien H et l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ sont complètement déterminés par le nombre d'électrons N et le potentiel extérieur V_{ext} . La densité électronique fondamentale du système $n_0(\vec{r})$ peut être définie à partir de l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ comme suit :

$$n_0(\vec{r}) = \langle \Psi_0 | n | \Psi_0 \rangle = \int \prod_{i=2}^N d\vec{r}_i |\Psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (4.16)$$

Ainsi, l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ et la densité électronique fondamentale $n_0(\vec{r})$ sont tous les deux fonction du nombre d'électrons N et du potentiel extérieur V_{ext} . En introduisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, en 1964, Hohenberg et Kohn ont prouvé deux théorèmes remarquables [40].

Le premier théorème peut être exposé comme suit :

La densité électronique détermine à une constante près le potentiel extérieur ressenti par le système

En effet, supposons qu'il existe un second potentiel extérieur V'_{ext} différent du premier avec un état fondamental $|\Psi'_0\rangle$ qui donne lieu à la même densité électronique $n_0(\vec{r})$. Les deux énergies des états fondamentaux sont : $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ et $E'_0 = \langle \Psi'_0 | H' | \Psi'_0 \rangle$, où $H = F + V_{ext}$ et $H' = F + V'_{ext}$. En prenant $|\Psi'_0\rangle$ comme fonction d'onde d'essai de l'Hamiltonien H , on obtient l'inégalité stricte suivante :

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi'_0 | H | \Psi'_0 \rangle &= \langle \Psi'_0 | H' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | H - H' | \Psi'_0 \rangle \\ &= E'_0 + \int d\vec{r} n_0(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] \end{aligned}$$

De la même manière, en prenant $|\Psi_0\rangle$ comme fonction d'onde d'essai de l'Hamiltonien H' , on obtient l'inégalité stricte suivante :

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H' - H | \Psi_0 \rangle \\ &= E_0 - \int d\vec{r} n_0(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] \end{aligned}$$

La sommation des deux inégalités précédentes aboutit à une contradiction :

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (4.17)$$

En conséquence de ce théorème, pour toute densité $n(\vec{r})$ qui est la densité correspondant à l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné, la fonctionnelle

$F[n] = \langle \Psi | F | \Psi \rangle$ est bien définie et unique. Ainsi, pour un potentiel extérieur $V(\vec{r})$ correspondant à une densité $n(\vec{r})$, on peut définir la fonctionnelle :

$$E_V[n] = F[n] + \int d\vec{r} V(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (4.18)$$

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn peut être exposé comme suit :

Pour une densité $n(\vec{r})$ donnée, on a $E[n] \geq E_0$

En effet, à partir du premier théorème, une densité électronique $n(\vec{r})$ donnée détermine son propre potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ et son état fondamental $|\Psi\rangle$. En prenant cet état fondamental comme fonction d'essai de l'Hamiltonien défini avec un potentiel extérieur $V(\vec{r})$, nous obtenons à partir du principe variationnel le résultat suivant :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | F | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle = F[n] + \int d\vec{r} V(\vec{r}) n(\vec{r}) = E_V[n] \geq E_0 \quad (4.19)$$

Dans le cas d'états fondamentaux non-dégénérés, l'égalité est obtenue si et seulement si $|\Psi\rangle$ représente l'état fondamental correspondant au potentiel $V(\vec{r})$.

À partir de ces deux théorèmes, la résolution de l'équation de Schrödinger devient un problème variationnel de minimisation de la fonction $E_V[n]$ par rapport à la densité électronique. Les deux principaux résultats de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont l'existence de la fonctionnelle universelle $F[n]$ qui est indépendante du potentiel extérieur et le fait qu'au lieu de résoudre un système à $3N$ variables, on se contente de manipuler la densité électronique qui ne dépend que de trois variables. Cependant, la principale difficulté de cette théorie est que la forme exacte de la fonctionnelle $F[n]$ n'est pas connue. Afin de surmonter cette difficulté, plusieurs tentatives d'approximation de cette fonctionnelle ont été proposées. Ces tentatives ont toutes échoué à donner une expression raisonnable de la fonctionnelle à cause de la complexité du système à N corps dans lequel les effets de corrélation jouent un rôle important. En 1965, W. Kohn et L. J. Sham ont proposé une approche bien meilleure qui consiste à singer le système d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons non-interagissants et ayant la même densité électronique $n(\vec{r})$. Suivant cette approche, Kohn et Sham séparent la fonctionnelle $F[n]$ en trois termes :

$$F[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n] \quad (4.20)$$

Où $T_s[n]$ représentent l'énergie cinétique du gaz d'électrons non-interagissants avec une densité $n(\vec{r})$, le second terme correspond à l'énergie électrostatique classique et le troisième terme représente l'énergie d'échange-corrélation qui contient l'énergie d'interaction électrostatique non-classique et la différence entre les énergies cinétiques du système d'électrons en interaction et celle du gaz d'électrons non-interagissant. L'intérêt de cette séparation est que les deux premiers termes peuvent être traités simplement tandis que le troisième terme ne représente qu'une petite fraction de la fonctionnelle $F[n]$ et se prête à des traitements approximatifs.

4.2.2 L'approximation de la densité locale (LDA)

Grâce à cette séparation, le problème de connaître la forme exacte de la fonctionnelle $F[n]$ revient à trouver une formulation de la fonctionnelle $E_{xc}[n]$. Plusieurs approximations de la fonctionnelle $E_{xc}[n]$ ont été proposées, nous allons présenter l'approximation de la densité locale (**LDA**) qui a été utilisé au cours de ce travail. Dans cette approximation, la contribution à l'énergie d'échange-corrélation d'un élément de volume infiniment petit $d\vec{r}$ est calculée en considérant que tout l'espace est occupé par un gaz homogène d'électron avec une densité égale à celle de l'élément de volume considéré. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[n]$ s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d\vec{r} \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) \quad (4.21)$$

Où

$$\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) = \epsilon_x(n(\vec{r})) + \epsilon_c(n(\vec{r})) \quad (4.22)$$

L'expression de l'énergie d'échange est connue, elle dérive du modèle de Thomas-Fermi et s'écrit :

$$\epsilon_x(n(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \quad (4.23)$$

Par contre, l'énergie de corrélation est plus complexe à exprimer, elle est estimée d'une façon numérique en utilisant, par exemple, les méthodes de Monte-Carlo.

Nous avons calculé la structure de bande du GaAs à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation **LDA** en utilisant le programme **ABINIT**. Nous avons pris comme paramètres d'entrée à ce calcul le paramètre de maille expérimental ($a = 5.64\text{\AA}$) et les fichiers des pseudopotentiels obtenus par la méthode de Troullier-Martins [41] avec une énergie de coupure $e_{cut} = 20Ha$ et un maillage ("mesh") de Monkhorst-Pack[42] de taille 8x8x8. Nous avons retrouvé les résultats déjà publiés utilisant cette méthode. La méthode **DFT** donne de remarquable résultats pour les bandes de valence, ce qui est d'ailleurs attendu puisque c'est une méthode de minimisation de l'énergie du système et que les bandes de valence représentent l'état fondamental de ce dernier. Par contre cette méthode échoue dans le calcul des états de conduction en terme de position énergétique et en terme de dispersion, on peut considérer comme illustration le gap direct qui est sous estimé, on trouve une valeur de $E_{gap} = 0.61 \text{ eV}$ contre une valeur expérimentale de $E_{gap}^{exp} = 1.51 \text{ eV}$. La figure 4.4 représente les courbes isodensités dans le plan [110] de la fonction d'onde de l'états s de valence au centre de la zone de Brillouin.

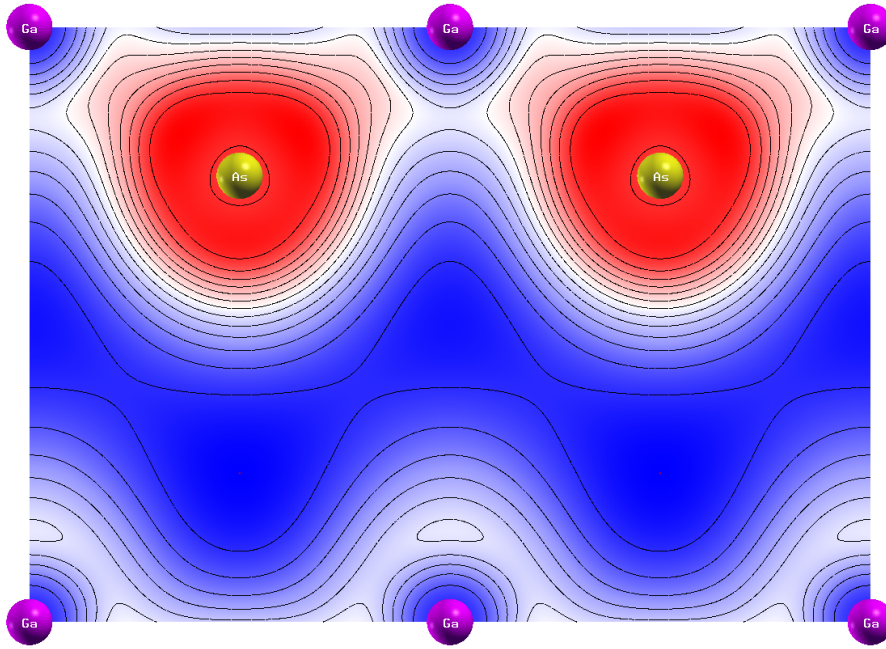


FIGURE 4.4 – Courbes d’isodensité dans le plan (110) de l’état de Bloch S de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif (méthode DFT dans l’approximation LDA, code ABINIT)

4.2.3 L’approximation GW

Afin d’accéder aux propriétés du système excité, une autre méthode, plus rigoureuse, est donnée par la théorie de perturbation des systèmes à N corps, elle est basée sur le formalisme des fonctions de Green et le concept de quasi-particule. Dans cette théorie, on peut calculer l’énergie de la quasiparticule et sa fonction d’onde en résolvant l’équation non-linéaire suivante :

$$[T + V_{ee}(\vec{r}_1) + V_{ext}(\vec{r}_1)] \Psi(\vec{r}_1) + \int \Sigma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) \Psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = E \Psi(\vec{r}_1) \quad (4.24)$$

Où Σ représente l’opérateur self-énergie. Celui-ci peut être calculé exactement en résolvant de manière auto-cohérente le système d’équations intégrales différentielles proposé par Hedin en 1965[43]. Les ingrédients de base de ce système d’équations sont la self-énergie $\Sigma(1, 2)$, la fonction de Green d’un système à N corps en interaction $G(1, 2)$, la fonction de Green d’un système approprié de N corps non-interagissant $G_0(1, 2)$, la polarisabilité irréductible $\bar{\chi}(1, 2)$ et la fonction de vertex $\Gamma(1, 2, 3)$ qui décrit l’interaction entre un trou virtuel et les électrons constituant le système. La figure 4.5 montre les relations reliant ces différentes quantités physiques.

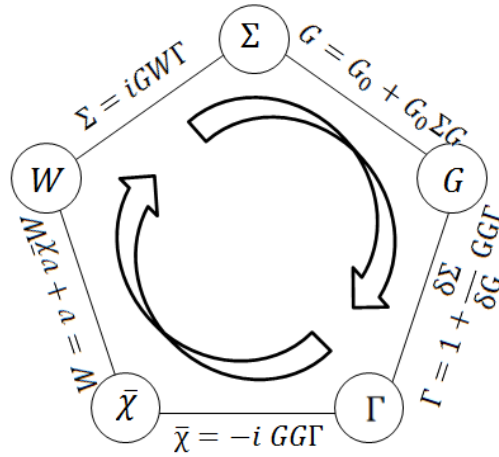


FIGURE 4.5 – Représentation graphique des équations de Hedin

Dans la pratique, la résolution du système d'équations de Hedin constitue une tâche très compliquée en raison de l'impossibilité d'évaluer correctement la fonction de vertex Γ . Une approximation a été proposée par Hedin pour surmonter cette difficulté. Cette approximation, appelée l'approximation **GW**, consiste à assumer que la fonction Γ est locale et instantanée ($\Gamma^{GW}(1, 2, 3) = \delta(1, 2) \delta(1, 3)$). Ce qui donne un ensemble de quatre équations auto-cohérentes relativement plus simples représentées sur la figure 4.6. Dans la première itération, on part d'une self-énergie nulle ($\Sigma = 0$) et la fonction G est approximée par la fonction de Green d'un système approprié d'électrons non-interagissants qu'on nomme G_0 . A partir de ces fonctions de départ, la polarisabilité $\bar{\chi}$ et l'interaction écrantée W sont calculées et on remonte ainsi à la nouvelle self-énergie. Puis, on résout l'équation 4.24 avec la nouvelle self-énergie. Ensuite, cette boucle est itérée jusqu'à l'auto-cohérence.

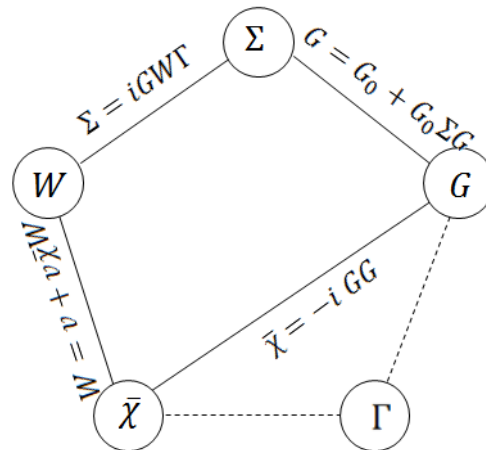


FIGURE 4.6 – Les quatre équations couplées de l'approximation GW

Cette approximation a été implémentée par Hybersten et Louie [44] ainsi que Godby, Schlüter et Sham [45] et a depuis fait ses preuves dans le calcul des états exci-

tés des matériaux semiconducteurs. Cependant, cette approximation améliore significativement la structure de bandes mais pas les fonctions d'onde mono-électroniques. En effet, il a été prouvé que le recouvrement entre les fonctions d'onde obtenues par des calculs **LDA** et celles calculées par l'approximation **GW** est supérieur à 99%. Dans la suite nous nous contenterons de présenter les fonctions d'onde **LDA**.

4.3 Méthode des liaisons fortes

L'objectif de notre travail est d'obtenir un schéma d'interpolation des fonctions d'onde mono-électroniques à partir du modèle des liaisons fortes. Pour cela, nous sommes partis d'une base d'orbitales atomiques de type Slater, à partir de laquelle nous construisons une base d'orbitales de Löwdin en utilisant la méthode d'orthogonalisation de Löwdin. La question qui se pose est comment choisir le bon ensemble d'orbitales de Slater c'est à dire le bon ensemble de paramètres d'écrantage qui donnera après orthogonalisation la base d'orbitales de Löwdin correspondant à l'Hamiltonien des liaisons fortes. Le point de départ de ce travail est l'Hamiltonien du modèle $sp^3d^5s^*$ qui, comme nous l'avons mentionné au Chapitre 2, permet de remonter à l'opérateur moment dipolaire par une dérivation dans l'espace réciproque. On est aussi capable de calculer les moments dipolaires à partir des fonctions d'onde en les dérivant dans l'espace réel. La démarche que nous avons suivie consiste à utiliser une procédure d'optimisation des différents paramètres d'écrantage de la base d'orbitales de Slater pour que les moments dipolaires calculés à partir de ces deux différentes méthodes coïncident. Nous obtenons ainsi une approche auto-cohérente puisque la projection des vecteurs propres de l'Hamiltonien des liaisons fortes sur la base d'orbitales obtenue donne les mêmes moments dipolaires que ceux calculés par la dérivation de ce même Hamiltonien.

4.3.1 Optimisation : Algorithme génétique

Notre première tentative pour trouver les paramètres d'écrantage des orbitales de Slater consistait à utiliser la méthode numérique des gradients conjugués. Mais comme la fonction à minimiser, qui est la somme des carrés des différences entre les différents moments dipolaires, n'est pas une fonction quadratique, nous obtenons à chaque essai un minimum local et pas le minimum global. Nous avons donc décidé d'utiliser une autre méthode plus puissante mais plus coûteuse d'un point de vue computationnel. Cette méthode est l'algorithme génétique qui repose, comme son nom l'indique, sur des techniques dérivées de la génétique et de l'évolution naturelle :

- La loi de croissance et de reproduction.
- La loi d'hérédité qu'implique quasiment la loi de reproduction.
- La loi de variabilité, résultant des conditions d'existence.
- La loi de multiplication des espèces qui amène la lutte pour l'existence et qui a pour conséquence la sélection naturelle.

L'introduction des algorithmes génétiques remonte à 1962 avec les travaux de John Holland sur les systèmes adaptatifs [46]. Pour obtenir les extrema d'une fonction donnée, on doit disposer des cinq éléments suivants :

- Un principe de codage de l'élément de population. Dans ce travail, nous avons utilisé un codage réel où chaque paramètre d'écrantage constitue un chromosome où chaque chiffre significatif constitue un gène.
- Un mécanisme de génération de la population initiale. Dans ce travail, la population initiale est générée d'une manière aléatoire sur l'espace des états possibles, sachant que les paramètres d'écrantage sont des réels strictement positifs et que des paramètres d'écrantage supérieurs à 4 donneraient des orbitales beaucoup trop localisées pour représenter les états de valence atomiques.
- Une fonction à minimiser. Qui est dans ce cas la somme des différences entre tous les moments dipolaires calculés par dérivation de l'Hamiltonien et ceux calculés à partir des fonctions d'onde. L'inverse de cette fonction constitue la "fitness" de l'individu, plus l'individu donne une bonne correspondance entre les deux calculs plus sa fonction de fitness est élevée.
- Des opérateurs permettant de diversifier la population au cours des générations et d'explorer l'espace des états. L'opérateur de croisement recompose les gènes d'individus existants dans la population, l'opérateur de mutation a pour but de garantir l'exploration de l'espace des états.
- Des paramètres de dimensionnement : taille de la population, nombre total de générations ou critère d'arrêt, probabilités d'application des opérateurs de croisement et de mutation.

La démarche à suivre est de générer une population initiale d'individus. Puis, pour passer d'une génération j à la génération $j + 1$, les opérations suivantes sont appliquées à tous les éléments de la population j : Des couples de parents P_1^j et P_2^j sont sélectionnés en fonction de leurs fitness. L'opération de croisement leur est appliquée avec une certaine probabilité p_c pour engendrer des enfants E_1 et E_2 . D'autres éléments sont sélectionnés pour subir l'opération de mutation avec une probabilité de mutation p_m . Ensuite, la fonction de fitness des éléments engendrés par croisement et ceux obtenus par mutation est évaluée avant qu'ils soient injectés dans la population $j + 1$.

Dans la pratique, nous considérons d'un côté la matrice Hamiltonien H du modèle $sp^3d^5s^*$ que nous dérivons dans l'espace réciproque pour obtenir la matrice ∇H contenant tous les moments dipolaires entre les états de base. Cette matrice ne varie pas au cours de l'optimisation. De l'autre côté, pour chaque individu de la population, c'est à dire pour chaque ensemble de paramètres d'écrantage, nous calculons la matrice overlap S et la matrice moment dipolaire P entre les différentes orbitales de Slater. La matrice moment dipolaire entre les différentes orbitales de Löwdin est obtenue par la relation :

$$P' = S^{-1/2} P S^{-1/2} \quad (4.25)$$

Nous comparons ensuite les matrices ∇H et P' . La fonction que nous minimisons est donnée par la relation :

$$F = \sum_i \sum_j \sum_a \sum_b (\nabla H_{ia,jb} - P'_{ia,jb}) \cdot (\nabla H_{ia,jb}^* - P'_{ia,jb}^*) \quad (4.26)$$

Où i et j représentent les orbitales alors que a et b représentent les atomes.

4.3.2 Invariance de jauge

La question de l'invariance de jauge dans un modèle empirique de liaisons fortes est un problème assez compliqué qui a été très largement discuté dans la littérature [21, 20, 22, 47]. Pedersen *et al* ont critiqué l'extension de la méthode des liaisons fortes empirique pour inclure l'interaction avec un champs électromagnétique [20] en pointant du doigt l'absence de terme intra-atomique dans la matrice des éléments dipolaires obtenue. Cependant, leur approche qui consiste à ajouter des termes intra-atomiques directement dans la matrice moments dipolaires ne respecte pas le principe d'invariance de jauge. Pour bien comprendre cette problématique, il faut distinguer la base d'orbitales atomiques de la base d'orbitales de Löwdin. En effet, Sandu [48] a montré que des moments dipolaires intra-atomiques nuls dans la base d'orbitales de Löwdin peuvent être compatibles avec des termes intra-atomiques non-nuls dans la base d'orbitales atomiques. Considérons une base d'orbitales atomiques, non-orthogonale. Dans ce cas deux orbitales atomiques α_1 et α_2 situées sur deux atomes différents avec les positions respectives \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 ont un recouvrement :

$$\langle \psi_{\alpha_1 \mathbf{R}_1} | \psi_{\alpha_2 \mathbf{R}_2} \rangle = S_{\alpha_1 \alpha_2, \mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2} \quad (4.27)$$

La base orthogonale de Löwdin correspondante s'écrit :

$$|\psi'\rangle = (1 + S)^{-1/2} |\psi\rangle \quad (4.28)$$

Un opérateur A exprimé dans la base d'orbitales atomiques se transforme dans la base d'orbitales de Löwdin comme suit :

$$A' = (1 + S)^{-1/2} A (1 + S)^{-1/2} \quad (4.29)$$

Le recouvrement S étant petit, cette relation peut être développée en série de puissances de S , ainsi on obtient :

$$A' = A - \frac{1}{2}(SA + AS) + \frac{3}{8}(ASS + SSA) + \frac{1}{4}SAS + \dots \quad (4.30)$$

La transformation inverse de cette relation s'écrit :

$$A = A' + \frac{1}{2}(SA' + A'S) - \frac{1}{8}(A'SS + SSA') + \frac{1}{4}SA'S + \dots \quad (4.31)$$

Les éléments de la matrice position dans une base d'orbitales localisées s'écrivent :

$$\langle \psi_{\alpha_1 \mathbf{R}_1} | \mathbf{r} | \psi_{\alpha_2 \mathbf{R}_2} \rangle = (\mathbf{R}_1 \delta_{\alpha_1 \alpha_2} + \mathbf{d}_{\alpha_1 \alpha_2}) \delta_{R_1 R_2} \quad (4.32)$$

Où $\mathbf{d}_{\alpha_1\alpha_2}$ représente l'élément de matrice intra-atomique. Lorsque la transformation de l'équation 4.31 est appliquée à l'opérateur position exprimé dans la base de Löwdin (avec l'hypothèse que les termes intra-atomiques sont nuls dans cette base) et en allant jusqu'au deuxième ordre en S , l'élément de matrice intra-atomique dans la base d'orbitales atomiques s'écrit :

$$\mathbf{d}'_{\mathbf{R}_1\alpha_1\mathbf{R}_1\alpha_2} = \frac{1}{8} \sum_{\mathbf{R}_3\alpha_3} (-\mathbf{R}_1 S_{\mathbf{R}_1\alpha_2\mathbf{R}_3\alpha_3} S_{\mathbf{R}_3\alpha_3\mathbf{R}_1\alpha_1} - S_{\mathbf{R}_1\alpha_2\mathbf{R}_3\alpha_3} S_{\mathbf{R}_3\alpha_3\mathbf{R}_1\alpha_1} \mathbf{R}_1 + 2S_{\mathbf{R}_1\alpha_2\mathbf{R}_3\alpha_3} \mathbf{R}_3 S_{\mathbf{R}_3\alpha_3\mathbf{R}_1\alpha_1})$$

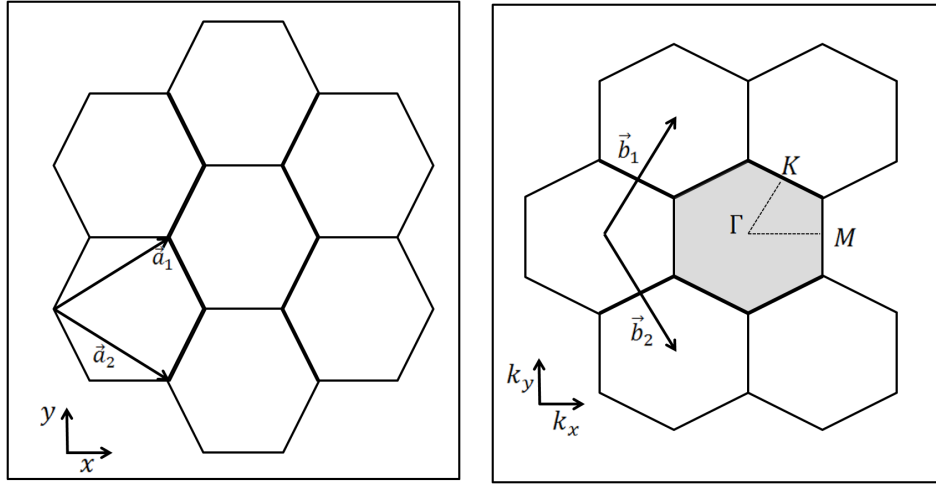


FIGURE 4.7 – Réseaux direct et réciproque d'une monocouche de graphène

Cette équation montre que ce terme intra-atomique n'est pas nul et que la considération du recouvrement permet d'inclure des termes intra-atomiques dans la méthode empirique des liaisons fortes. Un exemple simple et concret pour illustrer ce résultat a été étudié par Sandu[48]. Cet exemple est celui du graphène qui est une monocouche de graphite qui a une structure hexagonale avec deux atomes de carbone dans chaque cellule élémentaire (figure 4.7). Chaque atome est lié à trois premiers proches voisins par des liaisons covalentes sp^2 , les orbitales p_z restantes sont perpendiculaires au plan de la monocouche et forment des états liants (π) et anti-liants (π^*). Ces états gouvernent les propriétés physiques du graphène à basse température. Les matrices Hamiltonien H , exprimée dans la base de Löwdin, et recouvrement S , exprimée dans la base d'orbitales atomiques, de ces états sont données par :

$$H(k) = \begin{bmatrix} E_p & \gamma_0 f(k) \\ \gamma_0 f^*(k) & E_p \end{bmatrix} \quad (4.33)$$

$$S(k) = \begin{bmatrix} 1 & s_0 f(k) \\ s_0 f^*(k) & 1 \end{bmatrix} \quad (4.34)$$

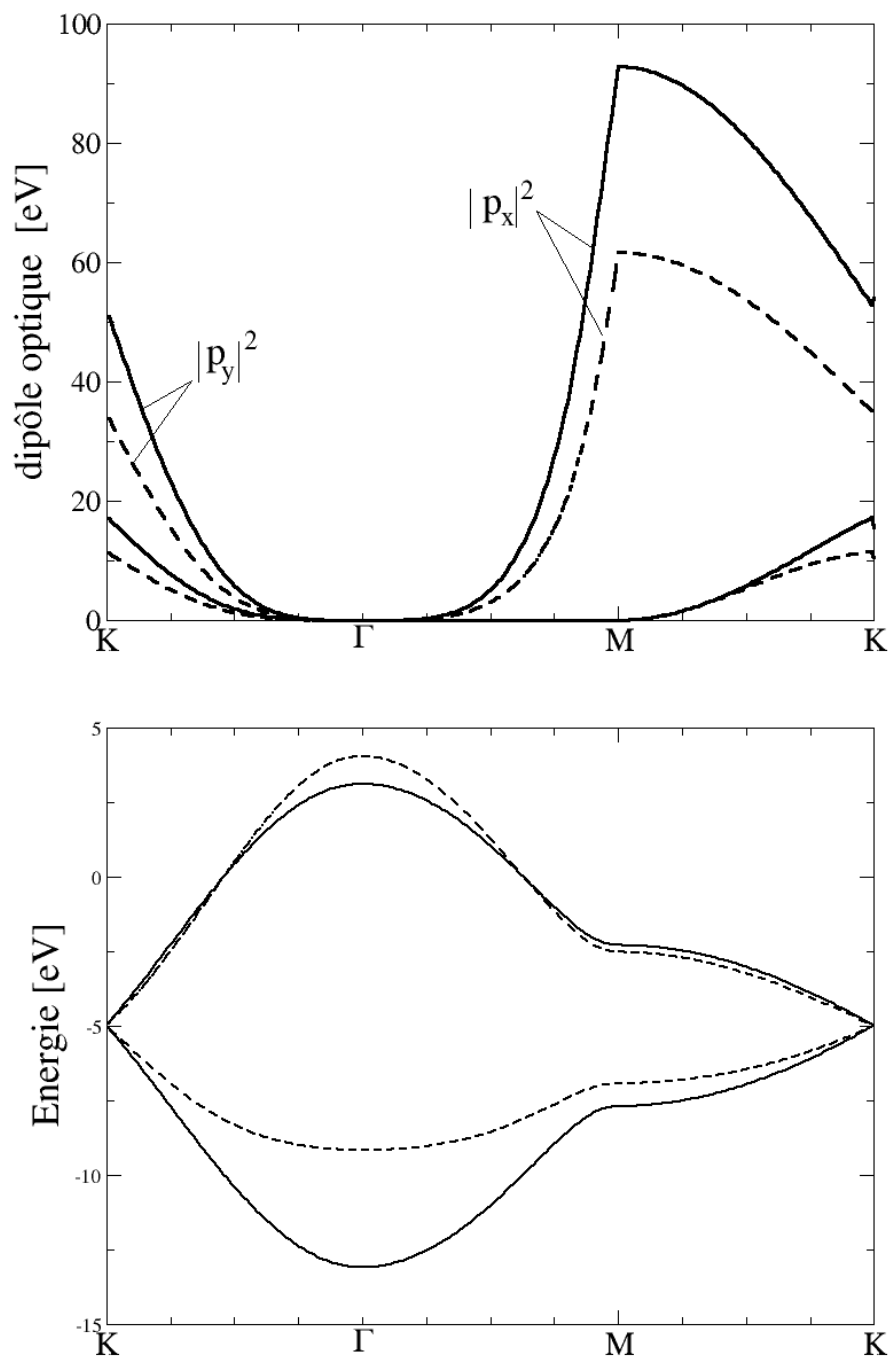


FIGURE 4.8 – Éléments de matrice du moment dipolaire inter-bande et structure électronique du graphène dans le modèle des liaisons fortes sans recouvrement (ligne continue) et avec recouvrement (ligne discontinue)

Avec $f(k) = e^{ik_y a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_y a/2\sqrt{3}} \cos(k_x a/2)$, γ_0 est l'intégrale de transfert entre premiers voisins, E_p est l'énergie des orbitales p_z , s_0 est l'intégrale de recouvrement entre premiers voisins, a est le paramètre de maille du graphite. La matrice

Hamiltonien \tilde{H} exprimée dans la base non-orthogonale est donnée par :

$$\tilde{H}(k) = \frac{1}{1 - s_0^2 w^2(k)} \begin{bmatrix} E_p - s_0 \gamma_0 w^2(k) & (\gamma_0 - s_0 E_p) f(k) \\ (\gamma_0 - s_0 E_p) f^*(k) & E_p - s_0 \gamma_0 w^2(k) \end{bmatrix} \quad (4.35)$$

Où $w(k)$ est défini comme $f(k) = w(k)e^{i\phi(k)}$. Les éléments diagonaux de la matrice Hamiltonien dépendent de k ce qui implique que les termes intra-atomiques de la matrice moment dipolaire ne sont pas nuls dans la base des orbitales atomiques. Le moment dipolaire inter-bande calculé à partir de cette Hamiltonien s'écrit :

$$\vec{p} = \frac{m}{\hbar} \langle u^+ | \nabla \tilde{H}(k) | u^- \rangle = \frac{im}{\hbar} (\gamma_0 - E_p s_0) \frac{w(k)}{1 - s_0^2 w^2(k)} \nabla \phi(k) \quad (4.36)$$

Où $|u^+\rangle$ et $|u^-\rangle$ sont respectivement les états électroniques liant et anti-liant. Nous avons calculé la structure de bande dans les deux bases orthogonale et nonorthogonale avec les paramètres de la référence [48] ($E_p = -5eV$, $\gamma_0 = 2.7eV$ et $s_0 = 0.1$) ainsi que les moments dipolaires p_x et p_y . Les résultats sont schématisés sur la figure 4.8. On remarque que l'effet du recouvrement s_0 est plus important sur la structure de bande qui n'est plus symétrique par rapport à l'axe $E = 0$, que sur les moments dipolaires.

La matrice Hamiltonien dans la base non-orthogonale s'écrit d'une façon générale comme suit :

$$\tilde{H}(k) = \begin{bmatrix} A(k) & B(k) \\ B^*(k) & A(k) \end{bmatrix} \quad (4.37)$$

L'approximation de Slater et Koster consiste à négliger la dépendance en k de la fonction $A(k)$ ce qui élimine toute contribution intra-atomique. Une extension de la méthode serait de réintroduire cette dépendance pour avoir deux modèles complètement compatibles.

Remarque : Cet exemple analytique d'une matrice 2×2 a le mérite de la simplicité, mais une portée limitée puisque l'orbitale atomique p_z n'a évidemment pas d'élément de matrice position avec elle-même ; le modèle minimum serait une cellule élémentaire de deux atomes avec deux orbitales par atome.

Dans la pratique, les éléments de matrice de recouvrement et les moments dipolaires dépendent des paramètres de recouvrement. Trouver un jeu de paramètres qui annule les termes intra-atomiques dans la base de Löwdin n'est pas assuré, il est plus adéquat de changer la fonction à minimiser. La première possibilité est la fonction :

$$F_1 = \sum_i \sum_j \sum_a \sum_{b \neq a} (\nabla H_{ia,jb} - P'_{ia,jb}) \cdot (\nabla H_{ia,jb}^* - P'^*_{ia,jb}) \quad (4.38)$$

Avec cette fonction F_1 , on cherche le jeu de paramètres d'écrantage qui donne la meilleure correspondance entre les blocs inter-atomiques des matrices ∇H et P' . Le problème de cette approche est qu'il faut vérifier à la fin de la procédure d'optimisation que les éléments du bloc intra-atomique de la matrice P' soient petits

devant les éléments du bloc inter-atomique. L'autre possibilité est de considérer la matrice V dont les vecteurs sont les vecteurs propres de l'Hamiltonien H et de chercher le jeu de paramètres qui donne la meilleure correspondance entre les matrices $P_1 = V \nabla H {}^tV$ et $P'' = V P' {}^tV$. Dans ce cas la fonction à minimiser est donnée par :

$$F_2 = \sum_i \sum_j (P_{1i,j} - P''_{i,j}) \cdot (P_{1i,j}^* - P''_{i,j}^*) \quad (4.39)$$

Ainsi, on cherche plutôt la correspondance entre les moments dipolaires reliant les états propres de l'Hamiltonien.

4.3.3 Moments dipolaires et fonctions d'onde

Nous avons utilisé une procédure d'optimisation à base d'algorithme génétique pour minimiser la fonction F_2 où la somme balaye tous les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin c'est à dire les points Γ , X , L , W et K . Au bout de plusieurs essais et en changeant à chaque fois la population initiale, nous avons obtenu le minimum de la fonction $F_2 < 0.1 F_0$ où $F_0 = \sum_i \sum_j P_{1i,j} \cdot P_{1i,j}^*$. Mais en regardant de plus près les fonctions d'onde obtenues avec ce jeu de paramètres, nous avons trouvé que ces fonctions sont loin de ressembler aux fonctions d'onde *ab initio* ou **PPE**. Ceci est dû au fait qu'il existe plusieurs jeux de paramètres qui permettent d'obtenir une optimisation à 15% près de la fonction F_2 . Il est donc nécessaire d'ajouter une contrainte supplémentaire à la procédure d'optimisation. Pour ajouter cette contrainte, nous nous sommes basés sur le fait que les fonctions d'onde de symétrie p et $d_{\Gamma_{12}}$ ne dépendent que des paramètres d'écrantage des orbitales p et d . Puisque l'état de conduction $d_{\Gamma_{12}}$ situé à 8 eV de la bande de valence est quasiment un état d'électron libre, il est à priori très bien représenté par les méthodes *ab initio* et **PPE**. Nous avons donc contraint les paramètres d'écrantage des orbitales p et d à varier dans un plus petit intervalle afin que la distribution de charge de l'état $d_{\Gamma_{12}}$ de conduction soit la plus proche possible des résultats *ab initio* et **PPE**. Ainsi, à la fin de la procédure d'optimisation, nous avons obtenu un jeu de paramètres d'écrantage permettant (Tableau 4.2) d'obtenir une fonction $F_2 = 0.12 F_0$. Les figures 4.9-4.15 représentent les fonctions d'onde obtenues avec ce jeux de paramètres d'écrantage en comparaison avec les résultats pseudopotentiels empiriques et *ab initio*.

Orbitale	Ga	As
s	$r^3 \exp(-1.835 r)$	$r^3 \exp(-1.941 r)$
p	$r^3 \exp(-1.774 r)$	$r^3 \exp(-1.798 r)$
d	$r^4 \exp(-0.932 r)$	$r^4 \exp(-0.963 r)$
s^*	$r^4 \exp(-1.643 r)$	$r^4 \exp(-1.747 r)$

TABLE 4.2 – Parties radiales des orbitales de Slater optimisées du galium (Ga) et de l'arsenic (As)

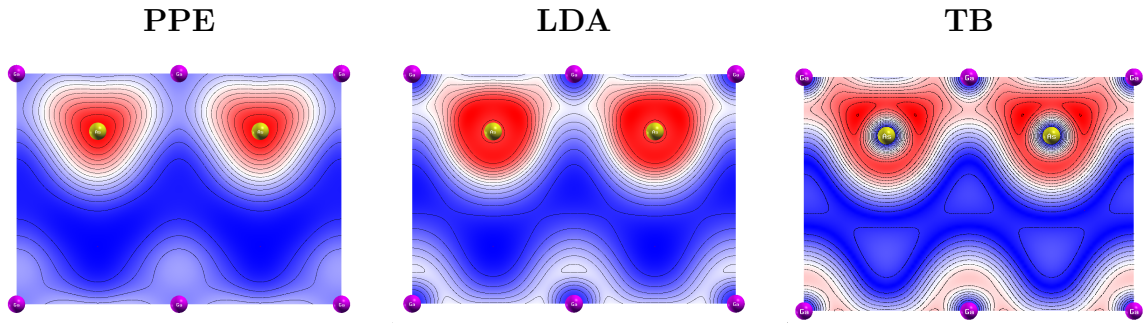


FIGURE 4.9 – Courbes d’isodensité de l’état de Bloch S de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif

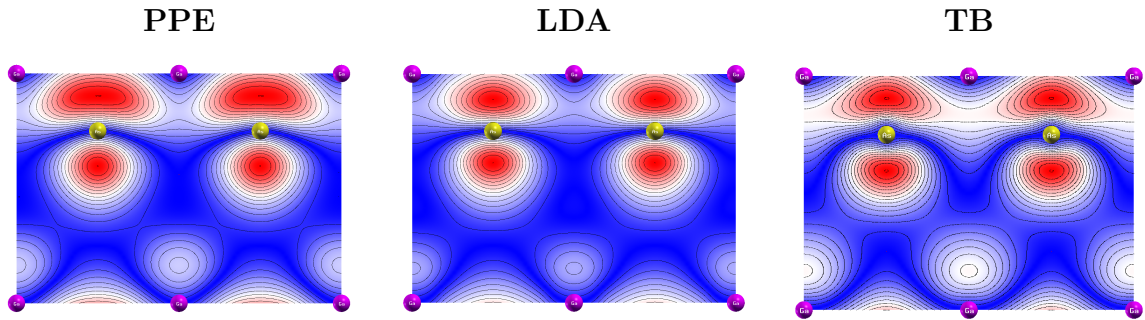


FIGURE 4.10 – Courbes d’isodensité de l’état de Bloch P_z de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif

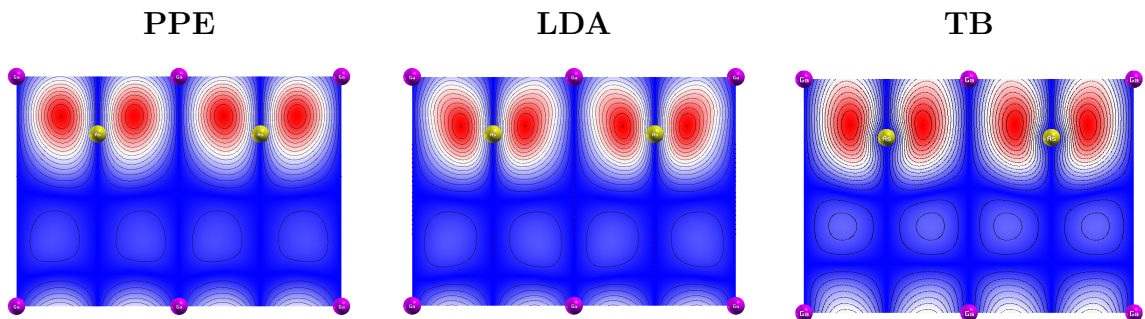


FIGURE 4.11 – Courbes d’isodensité de l’état de Bloch P'_x de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif

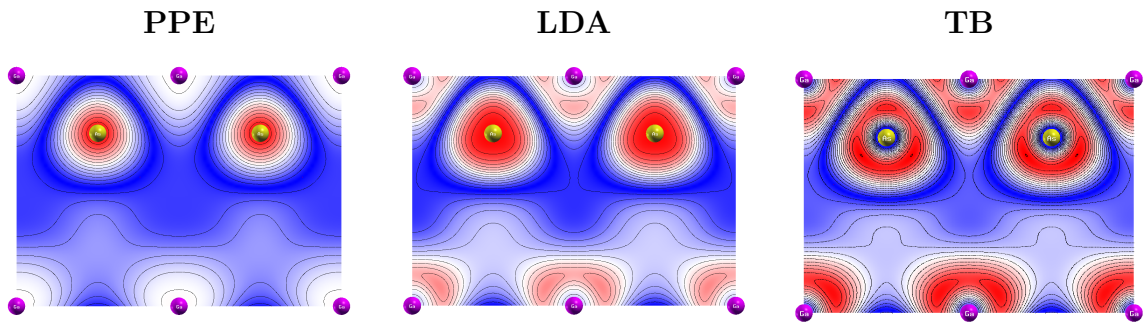


FIGURE 4.12 – Courbes d'isodensité de l'état de Bloch S de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif

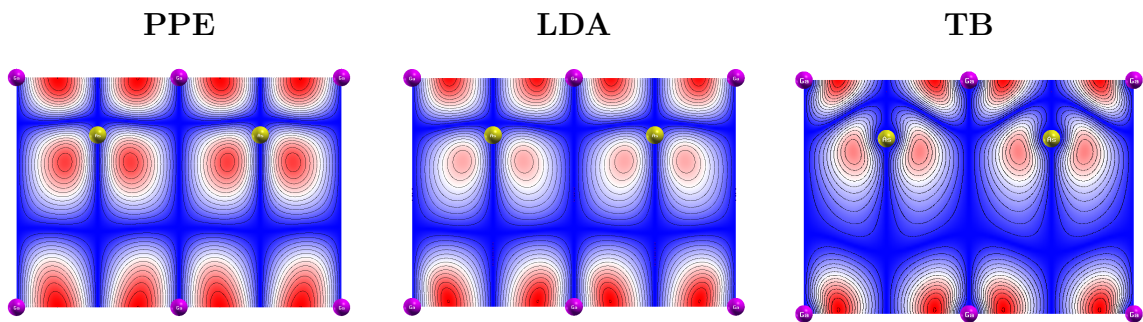


FIGURE 4.13 – Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P'_x de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif

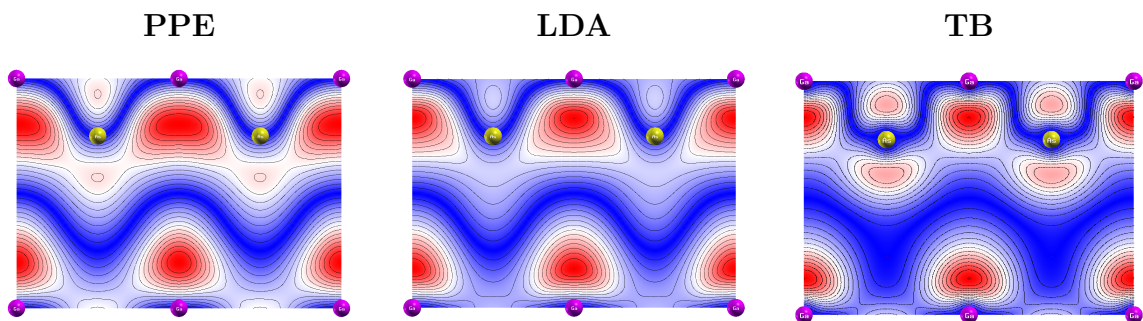


FIGURE 4.14 – Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P'_z de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif

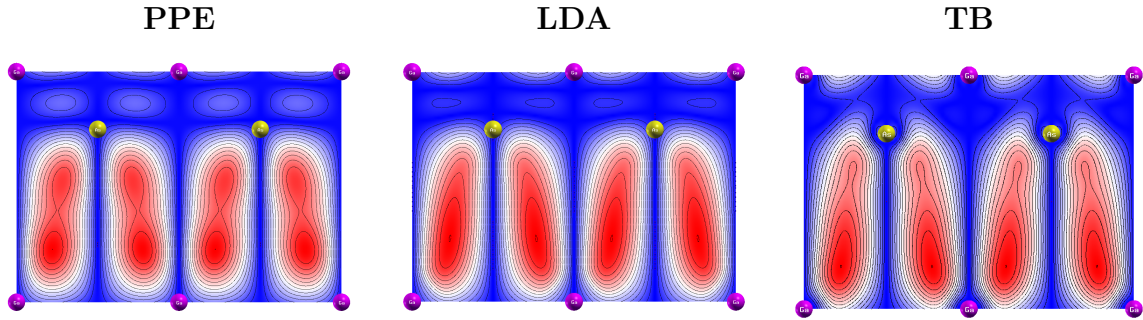


FIGURE 4.15 – Courbes d’isodensité de l’état de Bloch $D_{\Gamma_{12}}$ de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif

Ce qui est remarquable ici est la capacité de représenter des états d’électrons libres sur une base d’orbitales atomiques. Les principales différences entre les résultats *ab initio* et les résultats obtenus au cours de ce travail sont dûs aux différences entre les bases de projection utilisées dans les deux méthodes. La base utilisée dans les calculs *ab initio* est une base d’ondes planes qui peuvent être maximales sur les sites atomiques alors que nous utilisons des orbitales de type Slater qui sont nulles sur les sites atomiques. C’est la raison pour laquelle les densités état s de valence et de conduction ne sont pas maximales sur l’anion contrairement aux densités obtenues par les autres méthodes. Néanmoins, Les fonctions obtenues dans ce travail permettent une meilleure représentation des différents moments dipolaires que les méthodes *ab initio* et **PPE**. Le tableau 4.3 regroupe les principaux moments dipolaire au centre de la zone de Brillouin obtenus par les différentes méthodes. Les moments dipolaires obtenus avec les paramètres de Slater usuels sont très loins de ceux trouvé par dérivation de l’Hamiltonien des liaisons fortes ou par les calculs *ab initio*. Par contre les paramètres optimisés permettent de trouver une bonne correspondance avec la méthode de dérivation de l’Hamiltonien dans l’espace réciproque.

Les similitudes entre les courbes isodensité obtenues par les différentes méthodes théoriques sont indiscutables, il existe cependant deux principales différences entre les calculs **TB** et les deux autres modèles ; la première est constatée au voisinage immédiat des atomes, cette différence peut être expliquée par la différence entre les bases de projection, dans le modèle **TB** on utilise des orbitales de Slater qui ont un minimum de densité sur les atomes tandis que dans les deux autres méthodes les fonctions d’onde sont projetées sur des ondes planes. L’autre cause possible de cette différence est l’énergie de coupure utilisée dans les calculs **PPE** et **LDA** et qui gouverne la taille de la base de projection. L’autre différence est dans la répartition de la densité entre l’anion et le cation. En effet les calculs **PPE** et **LDA** exagèrent l’ionicité. En effet, sur les figures 4.9 et 4.12 on voit que l’électron est quasiment localisé sur l’anion (As) dans les résultats **PPE** et **LDA**. Par contre, dans les résultats **TB** la densité électronique au voisinage du cation est plus importante tout en restant inférieur à la densité au voisinage de l’anion. En considérant un semiconducteur de type IV la différence liée à l’ionicité disparaît. Les figure 4.16 à 4.22 représentent les courbes isodensité de Ge massif obtenues par les trois méthodes.

Bande		Y'_{val}	S_{cond}	X'_{cond}	Y'_{cond}	Z_{cond}	S^*_{cond}
X'_{val}	$\nabla_{\mathbf{k}}H$	0.050	6.946			6.167	1.394
	TB1	0.040	5.848			5.690	1.150
	TB2	0.001	1.064			3.777	1.137
	LDA	0.044	5.914			5.223	0.538
Z_{val}	$\nabla_{\mathbf{k}}H$			6.167	6.167		
	TB1			5.690	5.690		
	TB2			3.777	3.777		
	LDA			5.223	5.223		
Y'_{val}	$\nabla_{\mathbf{k}}H$		6.947			6.167	1.394
	TB1		5.848			5.690	1.150
	TB2		1.064			3.777	1.137
	LDA		5.914			5.223	0.538
X'_{cond}	$\nabla_{\mathbf{k}}H$						2.895
	TB1						3.764
	TB2						0.728
	LDA						5.798

TABLE 4.3 – Moments dipolaires au point Γ , calculés par la dérivation de l'Hamiltonien dans l'espace réciproque. **TB1** : à partir des fonctions d'onde avec des paramètres d'écrantage optimisés. **TB2** : à partir des fonctions d'onde avec des paramètres d'écrantage de Slater atomiques et à partir des calculs **LDA**

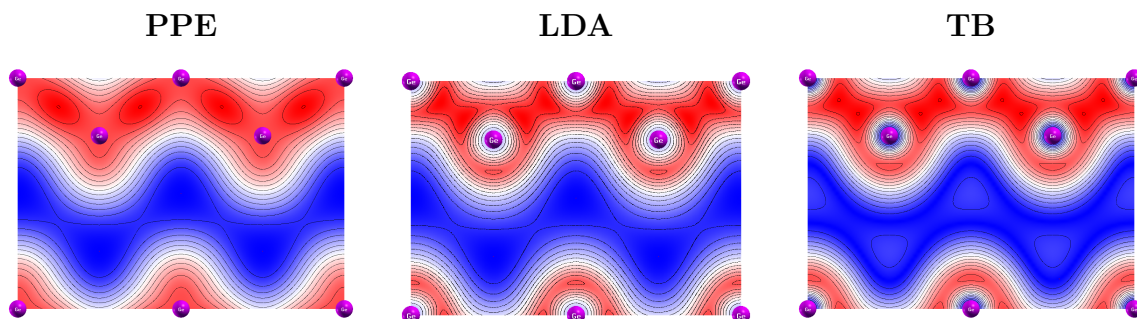


FIGURE 4.16 – Courbes d'isodensité de l'état de Bloch S de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif

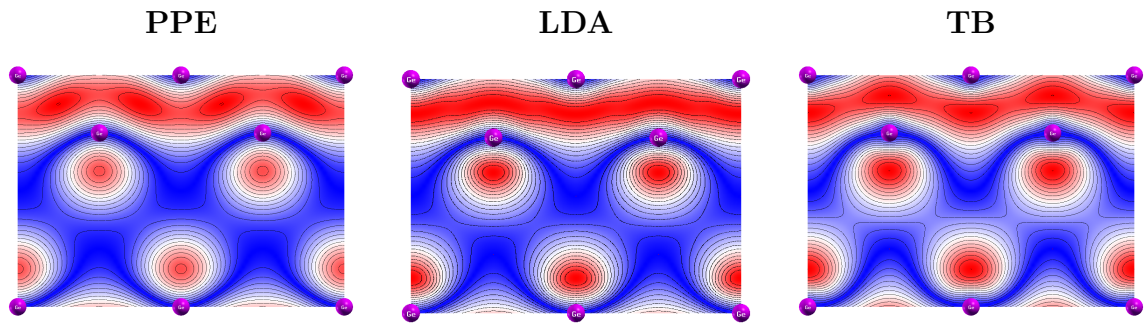


FIGURE 4.17 – Courbes d’isodensité de l’état de Bloch P_z de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif

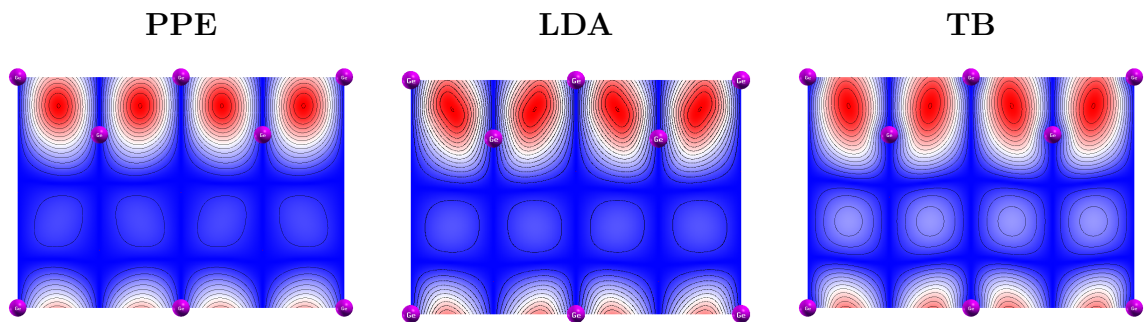


FIGURE 4.18 – Courbes d’isodensité de l’état de Bloch P'_x de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif

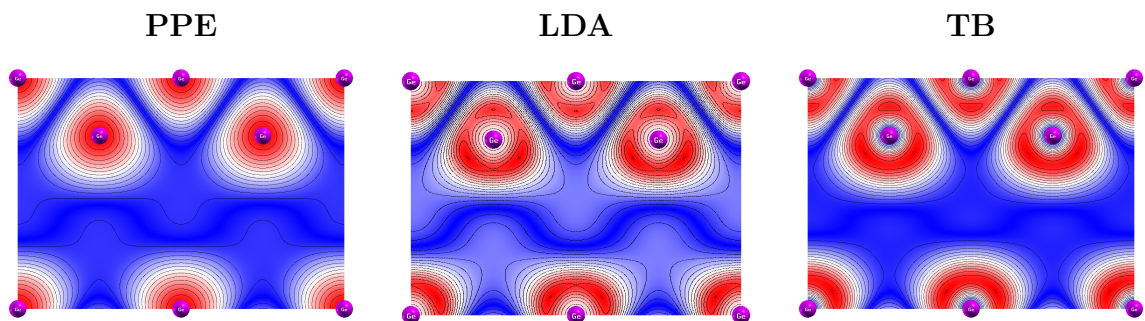


FIGURE 4.19 – Courbes d’isodensité de l’état de Bloch S de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif

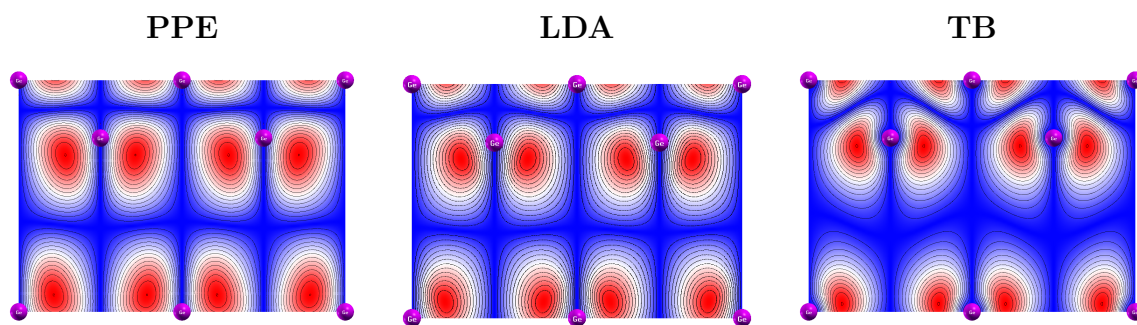


FIGURE 4.20 – Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P'_x de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif

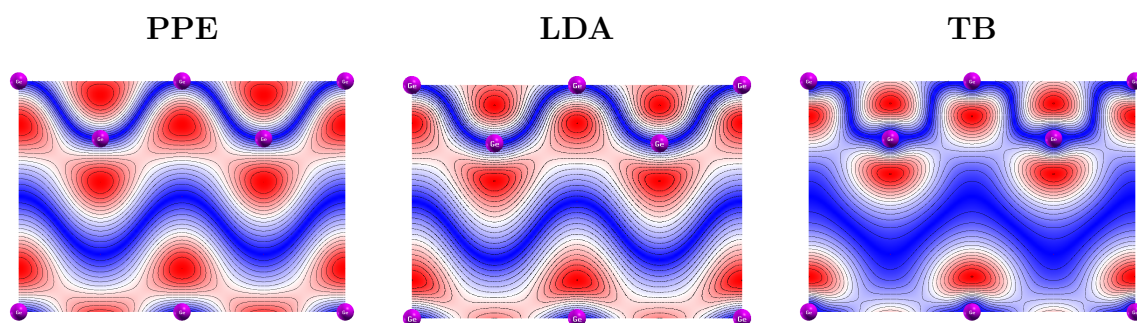


FIGURE 4.21 – Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P_z de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du massif

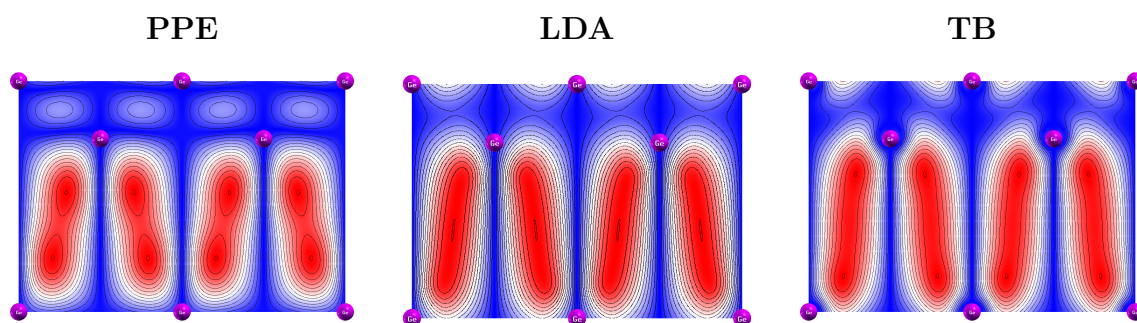


FIGURE 4.22 – Courbes d'isodensité de l'état de Bloch $D_{\Gamma_{12}}$ de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif

Par ailleurs, il est possible d'améliorer la correspondance entre les moments dipolaires obtenus à partir des fonctions d'onde en liaisons fortes et ceux obtenus par dérivation de l'Hamiltonien, soit en gardant le même nombre de paramètres et en se concentrant sur un seul point de la zone de Brillouin soit en augmentant le nombre de paramètres ajustables. Deux possibilités d'augmentation du nombre de paramètres ajustables ont été considérées. La première consiste à utiliser une base de départ où chaque élément est une combinaison linéaire d'orbitales de type Slater. Cette approche permet de s'approcher de la forme spatiale réelle des orbitales atomiques

puisque une seule orbitale de type Slater conserve le même signe sur tout l'espace et ne permet donc pas de reproduire les noeuds des orbitales atomiques. Nous avons implémenté un code permettant de considérer des orbitales de départ constituées d'une combinaison linéaire de plusieurs orbitales de type Slater. Cette procédure permet une meilleure cohérence et n'est pas excessivement coûteuse d'un point de vue computationnel. La deuxième possibilité consiste à multiplier chaque orbitale de type Slater par une fonction sinusoidale, ainsi l'orbitale de Slater joue le rôle de fonction enveloppe à l'intérieur de laquelle la densité électronique oscille avec une période spatiale ajustable. La multiplication par une fonction sinusoidale ne nous empêche pas de continuer à calculer analytiquement les intégrales de recouvrement et les moments dipolaires entre les éléments de la base.

Les résultats représentés jusqu'ici correspondent à une base de départ où chaque élément est représenté par une seule orbitale de Slater. Ce qui fixe le nombre de paramètres ajustables à 8, 4 paramètres d'écrantage des orbitales de l'anion et 4 pour les orbitales du cation. Ces fonctions d'ondes ont été utilisées pour réaliser un premier calcul des effets de corrélations coulombiennes dans un semiconducteur massif.

4.4 Conclusion

L'incapacité de la méthode des liaisons fortes, depuis sa première formulation en 1954 par Slater et Koster, à décrire les fonctions d'onde mono-électroniques dans l'espace réel a été surmontée. Nous avons proposé un schéma d'interpolation de ces fonctions d'onde où leur qualité est déterminée par leur capacité à décrire les propriétés optiques des semiconducteurs. Cette approche a été comparée à d'autres modèles théoriques et la correspondance est plutôt satisfaisante. Dans le but de valider ces résultats et de tester leurs capacités à décrire d'autres propriétés physiques notamment les effets de corrélation, nous nous sommes intéressés aux effets excitoniques dans le GaAs massif et en particulier au calcul de la structure fine de l'exciton qui fait l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 5

Effets excitoniques

L'interaction entre un électron occupant un état excité et le trou qu'il laisse dans la bande de valence joue un rôle essentiel dans la compréhension des propriétés optiques des matériaux. En effet, la quasiparticule formée de l'électron et du trou en interaction peut prendre plusieurs dispositions puisque les deux particules peuvent avoir des spins parallèles ou anti-parallèles. Ces différents états ont des énergies différentes séparées par ce qu'on appelle le splitting d'échange [49, 50, 51, 52, 53, 54]. Après avoir obtenu des fonctions d'onde mono-électroniques qui reproduisent assez bien les moments dipolaires entre les différents états d'énergie dans le GaAs massif, nous avons utilisé ces fonctions pour calculer les interactions d'échange entre paires électron-trou et calculé la structure fine des excitons dans le GaAs massif.

Nous allons décrire, dans ce chapitre, la théorie générale de l'exciton de Wannier et la formulation des différents termes d'interaction dans la méthode des liaisons fortes ainsi que le détail de calcul de ces interactions à partir d'une base d'orbitales de Slater. Enfin, nous allons détailler et commenter les résultats de calcul des structures fines des excitons $\Gamma_6 \times \Gamma_7$ et $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ dans le GaAs massif.

5.1 Théorie générale de l'exciton

Jusqu'ici, nous nous sommes contentés du système décrit par un Hamiltonien à une particule décrivant les mouvements indépendants des porteurs de charge. Le concept d'exciton a d'abord été proposé par Frenkel en 1931[55] où l'exciton est formé par une paire électron-trou dont les mouvements sont corrélés. Dans le modèle de Frenkel, l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou est assez forte pour que le rayon de l'exciton soit plus petit que la distance inter-atomique, ceci est le cas de matériaux à faible constante diélectrique ou dans le cas de molécules. Dans les semiconducteurs, la constante diélectrique est généralement grande ce qui réduit l'interaction de Coulomb entre l'électron et le trou. Ceci résulte en un exciton de Wannier-Mott[56] qui a un rayon plus grand que la distance inter-atomique. La fonction d'onde d'un exciton de Wannier-Mott est un état propre du système à

N-corps décrit par l'Hamiltonien :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_0} - \sum_{\nu=1}^{N_{\text{atomes}}} \frac{Z_{\nu} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{\nu}|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5.1)$$

L'état fondamental de ce système est représenté par le déterminant de Slater :

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{v, \vec{k}_1}(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_{v, \vec{k}_1}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{v, \vec{k}_N}(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_{v, \vec{k}_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5.2)$$

Où les fonctions $\phi_{v, \vec{k}}(\vec{r})$ représentent les états de Bloch, états propres du système à une particule. Tandis qu'une excitation élémentaire, où un seul électron occupant une bande de valence v et ayant un vecteur d'onde \vec{k}_v passe à une bande de conduction c et avec un nouveau vecteur d'onde \vec{k}_c , est décrit par la fonction :

$$\Psi_{\vec{k}_c, \vec{k}_v}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{v, \vec{k}_1}(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_{v, \vec{k}_1}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{c, \vec{k}_c}(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_{c, \vec{k}_c}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{v, \vec{k}_N}(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_{v, \vec{k}_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5.3)$$

Les états propres de l'Hamiltonien H , c'est à dire les fonctions d'onde de l'exciton, sont des combinaisons linéaires de toutes les excitations élémentaires. La fonction d'onde d'un exciton de vecteur d'onde \vec{K}_{ex} s'écrit :

$$\Psi_{\vec{K}_{ex}} = \sum_{\vec{k}} A_{\vec{K}_{ex}}(\vec{k}) \Psi_{\vec{k} + \vec{K}_{ex}/2, \vec{k} - \vec{K}_{ex}/2} \quad (5.4)$$

La fonction $A_{\vec{K}_{ex}}(\vec{k})$ représente la transformée de Fourier de la fonction enveloppe de l'exciton dans l'espace réel. Les éléments de matrice de l'Hamiltonien H exprimés dans la base des fonctions d'onde des excitations élémentaires s'écrivent :

$$\begin{aligned} H_{\vec{k}, \vec{k}'} &= \langle \Psi_{\vec{k} + \vec{K}_{ex}/2, \vec{k} - \vec{K}_{ex}/2} | H | \Psi_{\vec{k}' + \vec{K}_{ex}/2, \vec{k}' - \vec{K}_{ex}/2} \rangle \\ &= \left[E_c(\vec{k} + \vec{K}_{ex}/2) - E_v(\vec{k}' - \vec{K}_{ex}/2) \right] \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \\ &\quad + H_{Coul}(\vec{k}, \vec{k}') + H_{exch}(\vec{k}, \vec{k}') \end{aligned}$$

Où $E_c(\vec{k} + \vec{K}_{ex}/2)$ et $E_v(\vec{k}' - \vec{K}_{ex}/2)$ correspondent respectivement à l'énergie de l'électron et celle du trou, H_{Coul} est l'interaction de Coulomb directe écrantée entre l'électron et le trou et H_{exch} est l'interaction d'échange. Ces interactions s'écrivent :

$$\begin{aligned} H_{Coul}(\vec{k}, \vec{k}') &= -\langle \phi_{c, \vec{k} + \vec{K}_{ex}/2}(\vec{r}_1) \phi_{v, \vec{k}' - \vec{K}_{ex}/2}(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_{c', \vec{k}' + \vec{K}_{ex}/2}(\vec{r}_1) \phi_{v, \vec{k} - \vec{K}_{ex}/2}(\vec{r}_2) \rangle \\ H_{exch}(\vec{k}, \vec{k}') &= \langle \phi_{c, \vec{k} + \vec{K}_{ex}/2}(\vec{r}_1) \phi_{v, \vec{k}' - \vec{K}_{ex}/2}(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_{v, \vec{k} - \vec{K}_{ex}/2}(\vec{r}_1) \phi_{c', \vec{k}' + \vec{K}_{ex}/2}(\vec{r}_2) \rangle \end{aligned}$$

Les fonctions $\phi_{v, \vec{k}}(\vec{r})$ et $\phi_{c, \vec{k}}(\vec{r})$ représentent les fonctions de Bloch des bandes de valence et de conduction du système à une particule. Afin de résoudre l'Hamiltonien de l'équation 5.1 dans une approche de liaisons fortes, il faut calculer les interaction de Coulomb directe et d'échange entre les états de Bloch obtenus par cette approche.

5.2 Interactions électron-trou en liaisons fortes

Dans le modèle des liaisons fortes, les états électroniques de Bloch s'expriment en termes d'orbitales de Löwdin. Ainsi, une fonction de Bloch s'écrit :

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{a}b\alpha} \exp \left[i\vec{k}(\vec{a} + \vec{\tau}_b) \right] \times C_{b\alpha}(n, \vec{k}) \Phi_{b\alpha}(\vec{r} - \vec{a} - \vec{\tau}_b) \quad (5.5)$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde de l'électron, n est l'indice de bande, \vec{a} est la position d'une cellule unitaire, b est l'indice d'un atome dans une cellule unitaire, $\vec{\tau}_b$ est la position de cet atome dans la cellule unitaire et α est l'indice de l'orbitale de Löwdin. En inversant la procédure d'orthogonalisation de Löwdin, cet état de Bloch peut être exprimé en terme d'orbitales atomiques :

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{a}b\alpha} \exp \left[i\vec{k}(\vec{a} + \vec{\tau}_b) \right] \times C'_{b\alpha}(n, \vec{k}) \Phi'_{b\alpha}(\vec{r} - \vec{a} - \vec{\tau}_b) \quad (5.6)$$

Où les coefficients $C'_{b\alpha}(n, \vec{k})$ sont obtenus par la relation :

$$C' = S^{-1/2} C \quad (5.7)$$

En introduisant l'expression de l'équation 5.6 dans l'expression de l'interaction Coulombienne, on obtient :

$$\begin{aligned} H_{Coul}(\vec{k}, \vec{k}') &= - \sum_{\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3 \vec{a}_4} \sum_{b_1 b_2 b_3 b_4} \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4} C'_{b_1 \alpha_1}(c, \vec{k} + \vec{K}_{ex}/2) C'_{b_2 \alpha_2}(v', \vec{k}' - \vec{K}_{ex}/2) \\ &\times C'_{b_3 \alpha_3}(c', \vec{k}' + \vec{K}_{ex}/2) C'_{b_4 \alpha_4}(v, \vec{k} - \vec{K}_{ex}/2) \\ &\times \exp \left[-i(\vec{k} + \vec{K}_{ex}/2)(\vec{a}_1 + \vec{\tau}_{b_1}) \right] \exp \left[-i(\vec{k}' - \vec{K}_{ex}/2)(\vec{a}_2 + \vec{\tau}_{b_2}) \right] \\ &\times \exp \left[i(\vec{k}' + \vec{K}_{ex}/2)(\vec{a}_3 + \vec{\tau}_{b_3}) \right] \exp \left[i(\vec{k} - \vec{K}_{ex}/2)(\vec{a}_4 + \vec{\tau}_{b_4}) \right] \\ &\times \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \Phi'_{b_1 \alpha_1}(\vec{r}_1 - \vec{a}_1 - \vec{\tau}_{b_1}) \Phi'_{b_2 \alpha_2}(\vec{r}_2 - \vec{a}_2 - \vec{\tau}_{b_2}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &\Phi'_{b_3 \alpha_3}(\vec{r}_1 - \vec{a}_3 - \vec{\tau}_{b_3}) \Phi'_{b_4 \alpha_4}(\vec{r}_2 - \vec{a}_4 - \vec{\tau}_{b_4}) \end{aligned}$$

Ce même développement peut aussi être réalisé pour le terme d'interaction d'échange. Le résultat de ce développement est que les termes d'interaction de Coulomb et d'interaction d'échange sont des combinaisons linéaires d'interactions de Coulomb entre quatre orbitales atomiques. Ces termes peuvent être séparés en quatre catégories. D'abord les termes à un centre, lorsque les quatre orbitales atomiques sont du même atome. Puis, Les termes à deux centres où deux orbitales sont sur un même atome et les deux autres sont centrées sur un deuxième atome. Ensuite, les termes à trois centres lorsque deux orbitales sont centrées sur un même atome et les deux autres orbitales sont centrées sur deux autres atomes différents. Enfin, les termes à quatre centres où chaque orbitale est centrée sur un atome différent des autres. Dans la plupart des travaux sur les interactions de Coulomb, on assume que les termes à trois centres et à quatre centres sont négligeables devant les termes à un centre et à deux centres. Cette approximation est à débattre puisque les termes à

trois et quatre centres sont certes plus petits que les autres mais il n'a pas été prouvé qu'on peut les négliger sans affecter les résultats. Dans la suite, nous allons adopter cette approximation pour simplifier les calculs et pour garder l'esprit de notre travail qui consiste à développer tous les calculs d'une manière quasi-analytique puisque les termes à un et deux centres peuvent, comme nous allons le voir, être calculés analytiquement alors que les autres termes nécessitent une intégration numérique. Nous allons donc procéder aux remplacements suivants : $\vec{R}_1 = \vec{a}_1 + \vec{\tau}_{b_1} = \vec{a}_3 + \vec{\tau}_{b_3}$, $\vec{R}_2 = \vec{a}_2 + \vec{\tau}_{b_2} = \vec{a}_4 + \vec{\tau}_{b_4}$, $\vec{k}_e = \vec{k} + \vec{K}_{ex}/2$, $\vec{k}_h = \vec{k} - \vec{K}_{ex}/2$, $\vec{k}'_e = \vec{k}' + \vec{K}_{ex}/2$, $\vec{k}'_h = \vec{k}' - \vec{K}_{ex}/2$. Ainsi le terme d'interaction de Coulomb s'écrit :

$$\begin{aligned} H_{Coul}(\vec{k}, \vec{k}') &= - \sum_{\vec{R}_1 \vec{R}_2} \exp \left[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{R}_2 - \vec{R}_1) \right] \times \\ &\quad \sum_{b_1 b_2} \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4} C'_{b_1 \alpha_1}(c, \vec{k}_e) C'_{b_2 \alpha_2}(v', -\vec{k}'_h) C'_{b_1 \alpha_3}(c', \vec{k}'_e) C'_{b_2 \alpha_4}(v, -\vec{k}_h) \\ &\quad \times \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \Phi'_{b_1 \alpha_1}(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) \Phi'_{b_2 \alpha_2}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &\quad \Phi'_{b_1 \alpha_3}(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) \Phi'_{b_2 \alpha_4}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) \end{aligned}$$

Alors que le terme d'interaction d'échange s'écrit :

$$\begin{aligned} H_{exc}(\vec{k}, \vec{k}') &= \sum_{\vec{R}_1 \vec{R}_2} \exp \left[i\vec{K}_{ex} \cdot (\vec{R}_2 - \vec{R}_1) \right] \times \\ &\quad \sum_{b_1 b_2} \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4} C'_{b_1 \alpha_1}(c, \vec{k}_e) C'_{b_2 \alpha_2}(v', -\vec{k}'_h) C'_{b_1 \alpha_3}(v, -\vec{k}_h) C'_{b_2 \alpha_4}(c', \vec{k}'_e) \\ &\quad \times \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \Phi'_{b_1 \alpha_1}(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) \Phi'_{b_2 \alpha_2}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &\quad \Phi'_{b_1 \alpha_3}(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) \Phi'_{b_2 \alpha_4}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) \end{aligned}$$

La principale différence entre ces deux termes est dans la phase, l'interaction de Coulomb dépend de la différence $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{k}_e - \vec{k}'_e = \vec{k}_h - \vec{k}'_h$ alors que l'interaction d'échange dépend de \vec{K}_{ex} , le vecteur d'onde de l'exciton qui décrit le mouvement d'ensemble de la paire électron-trou. L'interaction d'échange H_{exc} est, en général, séparée en deux parties : la contribution des termes où $\vec{R}_1 = \vec{R}_2$ est appelée interaction d'échange à courte portée et la contribution des termes où $\vec{R}_1 \neq \vec{R}_2$ est appelée interaction d'échange à longue portée.

Le problème de calcul des termes H_{Coul} et H_{exc} est réduit au calcul des différents éléments $U(\vec{R}_1, \alpha_1, \alpha_2; \vec{R}_2, \alpha_3, \alpha_4)$ définis par :

$$\begin{aligned} U(\vec{R}_1, \alpha_1, \alpha_2; \vec{R}_2, \alpha_3, \alpha_4) &= \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \Phi'_{b_1 \alpha_1}(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) \Phi'_{b_2 \alpha_2}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &\quad \times \Phi'_{b_1 \alpha_3}(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) \Phi'_{b_2 \alpha_4}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) \end{aligned}$$

Nous allons dans la suite développer le calcul de ces éléments entre des orbitales de Slater afin de remonter aux valeurs de H_{Coul} et H_{exc}

5.3 Calcul des éléments de matrice de Coulomb dans une base d'orbitales de Slater

Le calcul analytique des intégrales de Coulomb à deux centres a été largement discuté en chimie quantique [57, 58, 59, 60], la principale difficulté consiste à traiter le terme divergent en $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Nous allons détailler les méthodes utilisées pour calculer les termes $U(\vec{R}_1, \alpha_1, \alpha_2; \vec{R}_2, \alpha_3, \alpha_4)$. Nous commençons par les termes relativement plus faciles à développer où $\vec{R}_1 = \vec{R}_2$. Considérons quatre orbitales de Slater centrées sur un atome situé à l'origine d'un référentiel (O, x, y, z) . Ces orbitales seront notées $\Phi_{n_1 l_1 m_1 \alpha_1}$, $\Phi_{n_2 l_2 m_2 \alpha_2}$, $\Phi_{n_3 l_3 m_3 \alpha_3}$ et $\Phi_{n_4 l_4 m_4 \alpha_4}$, chacune de ces orbitales s'écrit comme suit :

$$\Phi_{nlm\alpha}(\vec{r}) = Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad (5.8)$$

L'intégrale de Coulomb entre ces quatres orbitales s'écrit :

$$U(\vec{0}, \alpha_1, \alpha_2; \vec{0}, \alpha_3, \alpha_4) = \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \Phi_{n_1 l_1 m_1 \alpha_1}(\vec{r}_1) \Phi_{n_2 l_2 m_2 \alpha_2}(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ \times \Phi_{n_3 l_3 m_3 \alpha_3}(\vec{r}_1) \Phi_{n_4 l_4 m_4 \alpha_4}(\vec{r}_2)$$

Le terme $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ peut être décomposé en une somme de produits d'harmoniques sphériques :

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{\min(r_1, r_2)^l}{\max(r_1, r_2)^{l+1}} \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}^*(\theta_2, \phi_2) Y_{l,m}(\theta_1, \phi_1) \quad (5.9)$$

En remplaçant cette équation dans l'expression de l'intégrale de Coulomb, on obtient :

$$U(\vec{0}, \alpha_1, \alpha_2; \vec{0}, \alpha_3, \alpha_4) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \\ B(lm, l_1 m_1, l_3 m_3) B^*(lm, l_2 m_2, l_4 m_4) C(l, n_1, n_2, n_3, n_4) \quad (5.10)$$

avec

$$B(lm, l_1 m_1, l_3 m_3) = \int \int Y_{l,m}(\theta, \phi) Y_{l_1, m_1}^*(\theta, \phi) Y_{l_3, m_3}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (5.11)$$

Et

$$C(l, n_1, n_2, n_3, n_4) = \int \int dr_1 dr_2 \frac{\min(r_1, r_2)^l}{\max(r_1, r_2)^{l+1}} r_1^{n_1+n_3} e^{-(\alpha_1+\alpha_3)r_1} r_2^{n_2+n_4} e^{-(\alpha_2+\alpha_4)r_2} \quad (5.12)$$

En exprimant les harmoniques sphériques en fonction des polynômes de Legendre associés :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (5.13)$$

L'intégrande de la fonction B s'écrit comme un polynôme en $\cos \theta$ qui est une fonction simple à intégrer de façon analytique puisque :

$$\int_0^\pi \cos^q \theta \sin \theta d\theta = \begin{cases} \frac{2}{1+q} & \text{si } q \text{ est pair} \\ 0 & \text{si } q \text{ est impair} \end{cases} \quad (5.14)$$

L'expression analytique de la fonction B est la suivante :

$$B(lm, l_1 m_1, l_3 m_3) = \begin{cases} 0 & \text{si } l + l_1 + l_3 \text{ est impair} \\ \delta_{m_1, m+m_3} b_{lm, l_1 m_1, l_3 m_3} \Delta_{l|m|, l_1|m_1|, l_3|m_3|} & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.15)$$

Où

$$b_{lm, l_1 m_1, l_3 m_3} = (-1)^{\text{somme des } m < 0} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l_1+1)(2l_3+1)}{16\pi}} \times \sqrt{\frac{(l-|m|)!(l_1-|m_1|)!(l_3-|m_3|)!}{(l+|m|)!(l_1+|m_1|)!(l_3+|m_3|)!}} \quad (5.16)$$

et

$$\begin{aligned} \Delta_{lm, l_1 m_1, l_3 m_3} &= \frac{1}{2^{l+l_1+l_3}} \sum_{k=0}^{(l-m)/2} \sum_{k_1=0}^{(l_1-m_1)/2} \sum_{k_3=0}^{(l_3-m_3)/2} \sum_{j=0}^{(m+m_1+m_3)/2} \frac{(-1)^{k+k_1+k_3+j}}{k!k_1!k_3!j!} \\ &\times \frac{\left(\frac{m+m_1+m_3}{2}\right)!}{\left(\frac{m+m_1+m_3}{2}-j\right)!} \frac{(2l-2k)!}{(l-k)!(l-2k-m)!} \frac{(2l_1-2k_1)!}{(l_1-k_1)!(l_1-2k_1-m_1)!} \\ &\times \frac{(2l_3-2k_3)!}{(l_3-k_3)!(l_3-2k_3-m_3)!} \frac{2}{l+l_1+l_3+2(j-k-k_1-k_3)-m-m_1-m_3+1} \end{aligned} \quad (5.17)$$

La fonction C est aussi calculée analytiquement. Pour simplifier les notations, on pose : $N_1 = n_1 + n_3$, $N_2 = n_2 + n_4$, $A_1 = \alpha_1 + \alpha_3$ et $A_2 = \alpha_2 + \alpha_4$. La fonction C est donnée par :

$$\begin{aligned} C(l, n_1, n_2, n_3, n_4) &= \int_0^\infty dr_1 r_1^{N_1} e^{-A_1 r_1} \left[\int_0^{r_1} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} r_2^{N_2} e^{-A_2 r_2} dr_2 + \int_{r_1}^\infty \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} r_2^{N_2} e^{-A_2 r_2} dr_2 \right] \\ &= \frac{\Gamma(N_1 - l) \Gamma(N_2 + l + 1)}{A_1^{N_1 - l} A_2^{N_2 + l + 1}} - (N_1 + l)! \sum_{i=0}^{N_2 + l} \frac{A_2^{i - N_2 - l - 1}}{i!} \frac{\Gamma(N_1 - l + i)}{(A - 1 + A_2)^{N_1 - l + i}} \\ &\quad + (N_2 - l - 1)! \sum_{i=0}^{N_2 - l - 1} \frac{A_2^{i - N_2 + l}}{i!} \frac{\Gamma(N_1 + l + i + 1)}{(A - 1 + A_2)^{N_1 + l + i + 1}} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Où Γ est la fonction d'Euler définie par :

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt \quad (5.19)$$

Considérons maintenant le cas plus complexe des intégrales de Coulomb à deux centres. Soient $\Phi_{n_1 l_1 m_1 \alpha_1}(\vec{r}_1)$ et $\Phi_{n_3 l_3 m_3 \alpha_3}(\vec{r}_1)$ deux orbitales de Slater centrées sur un

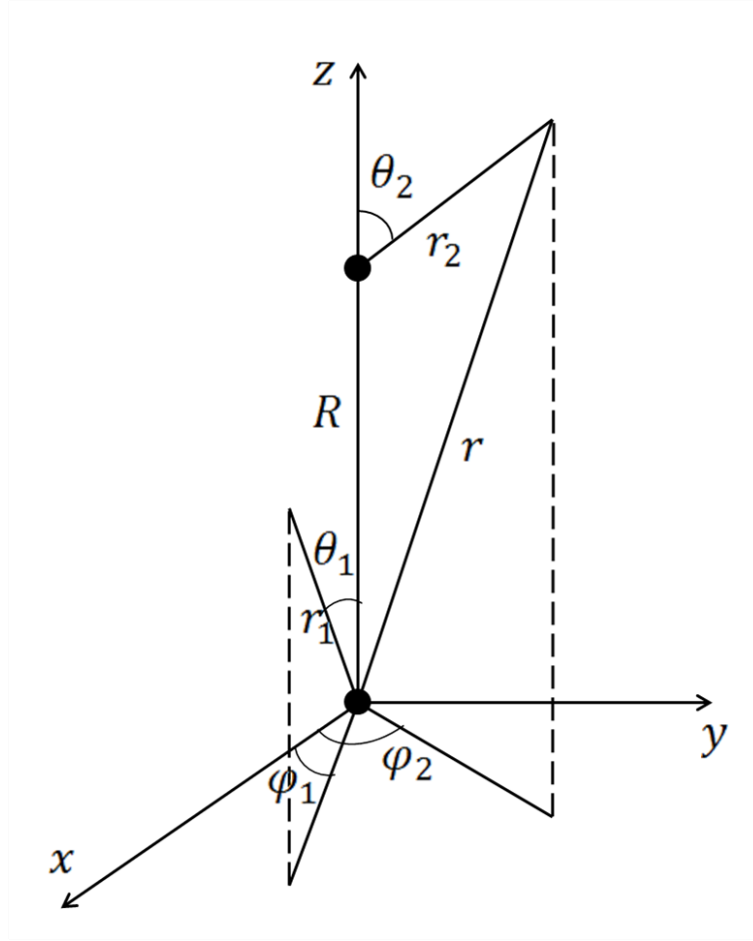


FIGURE 5.1 – Définition du système de coordonnées

atome situé à l'origine du référentiel (O, x, y, z) et $\Phi_{n_2 l_2 m_2 \alpha_2}(\vec{r}_2 - \vec{R})$ et $\Phi_{n_4 l_4 m_4 \alpha_4}(\vec{r}_2 - \vec{R})$ deux orbitales de Slater centrées sur un atome situé sur l'axe Oz et ayant la position $\vec{R} = R\vec{u}_z$ (figure 5.1). L'intégrale de Coulomb à deux centres s'écrit :

$$U(\vec{0}, \alpha_1, \alpha_2; \vec{R}, \alpha_3, \alpha_4) = \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \Phi_{n_1 l_1 m_1 \alpha_1}(\vec{r}_1) \Phi_{n_2 l_2 m_2 \alpha_2}(\vec{r}_2 - \vec{R}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ \times \Phi_{n_3 l_3 m_3 \alpha_3}(\vec{r}_1) \Phi_{n_4 l_4 m_4 \alpha_4}(\vec{r}_2 - \vec{R})$$

Dans ce cas, il est plus adéquat de considérer une expansion multipolaire de la fonction $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ [61], celle ci est donnée par :

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\min(l,n)} P_l^m(\cos \theta_1) P_n^m(\cos \theta_2) \left[e^{im(\phi_1 - \phi_2)} e^{-im(\phi_1 - \phi_2)} \right] \\ \times \begin{cases} (-1)^{n+m} \frac{(l+n)!}{(l+m)!(n+m)!} \frac{r_1^l r_2^n}{R^{l+n+1}} & r_1 < r & , & r_2 < R \\ (-1)^{n+l} \frac{(n-m)!}{(l+m)!(n-l)!} \frac{r_1^l R^{n-l}}{r_2^{n+1}} & r_1 < r & , & r_2 > R \\ \frac{(l-m)!}{(n+m)!(l-n)!} \frac{r_2^n R^{l-n}}{r_1^{l+1}} & r_1 > r & & \end{cases} \quad (5.20)$$

En appliquant cette transformation, L'intégrale de Coulomb à deux centres est donnée par :

$$\begin{aligned}
U(\vec{0}, \alpha_1, \alpha_2; \vec{R}, \alpha_3, \alpha_4) &= \frac{\pi e^2}{\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\min(l,n)} [\delta_{m,m_1-m_3} \delta_{m,m_2-m_4} + \delta_{m,m_3-m_1} \delta_{m,m_4-m_2}] \\
&\times \frac{1}{1 + \delta_{m,0}} E_{lm,l_1 m_1, l_3 m_3} \mathcal{O}_{lm,l_2 m_2, l_4 m_4} \frac{1}{2^{n+l_2+l_4}} \sum_{k=0}^{(n-m)/2} \sum_{k_2=0}^{(l_2-m_2)/2} \sum_{k_4=0}^{(l_4-m_4)/2} \sum_{j=0}^{(m+m_2+m_4)/2} \\
&\times \mathcal{F}(n, m, l_2, m_2, l_4, m_4, k, k_2, k_4, j) \{ \mathcal{X}(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) \\
&\quad - \mathcal{Y}(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) + \mathcal{Z}(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) \}
\end{aligned}$$

Avec

$$\begin{aligned}
E_{lm,l_1 m_1, l_3 m_3} &= (-1)^{\text{somme des } m < 0} \sqrt{\frac{2l_1 + 1}{4\pi} \frac{(l_1 - |m_1|)!}{(l_1 + |m_1|)!}} \\
&\times \sqrt{\frac{2l_3 + 1}{4\pi} \frac{(l_3 - |m_3|)!}{(l_3 + |m_3|)!}} \Delta_{l|m|, l_1|m_1|, l_3|m_3|},
\end{aligned}$$

$$\mathcal{O}_{lm,l_2 m_2, l_4 m_4} = (-1)^{\text{somme des } m < 0} \sqrt{\frac{2l_2 + 1}{4\pi} \frac{(l_2 - |m_2|)!}{(l_2 + |m_2|)!}} \times \sqrt{\frac{2l_4 + 1}{4\pi} \frac{(l_4 - |m_4|)!}{(l_4 + |m_4|)!}},$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}(n, m, l_2, m_2, l_4, m_4, k, k_2, k_4, j) &= \frac{(-1)^{k+k_2+k_4+\mathcal{K}-j}}{k!k_2!k_4!j!} \frac{\frac{m+m_2+m_4}{2}!}{(\frac{m+m_2+m_4}{2} - j)!} \\
&\times \frac{(2n-2k)!}{(n-k)!(n-2k-m)!} \frac{(2l_2-2k_2)!}{(l_2-k_2)!(l_2-2k_2-m_2)!} \frac{(2l_4-2k_4)!}{(l_4-k_4)!(l_4-2k_4-m_4)!},
\end{aligned}$$

$$\mathcal{K} = n + l_2 + l_4 + 2j + 2k + 2k_2 + 2k_4 - m - m_2 - m_4,$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{X}(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) &= \frac{\Gamma(N_1 + l + 1)}{A_1^{N_1+l+1}} [\mathcal{X}_1(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) \\
&\quad + \mathcal{X}_2(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K})],
\end{aligned}$$

Où

$$\begin{aligned}
\mathcal{X}_1(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) &= (-1)^{n+m} \frac{(l+n)!}{(l+m)!(n+m)!} R^{-l-n-1} \\
&\times \int_0^R dr_2 \int_0^\pi d\theta r_2^{N_2+n} e^{-A_2 r_2} \cos^{\mathcal{K}}(\theta) \sin(\theta)
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
\mathcal{X}_2(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) &= (-1)^{n+l} \frac{(n-m)!}{(l+m)!(n-l)!} R^{n-l} \\
&\times \int_R^\infty dr_2 \int_0^\pi d\theta r_2^{N_2-n-1} e^{-A_2 r_2} \cos^{\mathcal{K}}(\theta) \sin(\theta)
\end{aligned}$$

$$\mathcal{Y}(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) = (N_1 + l)! \sum_{i=0}^{N_1+l} \frac{A_1^{i-N_1-l-1}}{i!}$$

$$\times [\mathcal{Y}_1(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) + \mathcal{Y}_2(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K})]$$

Où

$$\mathcal{Y}_1(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) = (-1)^{n+m} \frac{(l+n)!}{(l+m)!(n+m)!} R^{-l-n-1}$$

$$\times \int_0^R dr_2 \int_0^\pi d\theta r^i e^{-A_1 r} r_2^{N_2+n} e^{-A_2 r_2} \cos^{\mathcal{K}}(\theta) \sin(\theta)$$

et

$$\mathcal{Y}_2(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) = (-1)^{n+l} \frac{(n-m)!}{(l+m)!(n-l)!} R^{n-l}$$

$$\times \int_R^\infty dr_2 \int_0^\pi d\theta r^i e^{-A_1 r} r_2^{N_2-n-1} e^{-A_2 r_2} \cos^{\mathcal{K}}(\theta) \sin(\theta)$$

$$\mathcal{Z}(l, n, m, N_1, A_1, N_2, A_2, \mathcal{K}) = (N_1 - l - 1)! \frac{(l-m)!}{(n+m)!(l-m)!} \sum_{i=0}^{N_1-l-1} \frac{A_1^{i-N_1+l+1}}{i!}$$

$$\times R^{l-n} \int_0^\infty dr_2 \int_0^\pi d\theta r^i r_2^{N_2+n} e^{-A_2 r_2} \cos^{\mathcal{K}}(\theta) \sin(\theta)$$

Les intégrales des fonctions \mathcal{X}_1 et \mathcal{X}_2 sont calculées directement puisque l'intégrande s'écrit comme un produit d'une fonction dépendant exclusivement de r_2 et d'une fonction dépendant exclusivement de θ . Par contre les intégrales des fonctions \mathcal{Y}_1 , \mathcal{Y}_2 et \mathcal{Z} ont la même forme que les intégrales à deux centres que nous avons déjà rencontrées dans le calcul des intégrales de recouvrement (équation 3.17).

Dans le cas où le second atome n'est pas situé sur l'axe Oz , les éléments de matrice de Coulomb se déduisent des éléments déjà calculés en multipliant la matrice de Coulomb par une matrice de rotation adéquate.

5.4 Structure fine de l'exciton

Maintenant qu'on est capable de calculer les interactions de Coulomb directe et d'échange entre paires électron-trou, il est possible de calculer les amplitudes $A_{\vec{K}_{ex}}(\vec{k})$ et les énergies d'excitation Ω_s correspondantes. Celles ci sont déterminées par l'équation de Bethe-Salpeter (**BSE**) [62, 63, 64, 65, 66, 67, 68]. Dans le cas d'un cristal périodique, l'équation de Bethe-Salpeter est une équation aux valeurs propres de dimension infinie :

$$\left[E_c(\vec{k} + \vec{K}_{ex}/2) - E_v(\vec{k} - \vec{K}_{ex}/2) \right] A_{vc}(\vec{k})$$

$$+ \int_{V_{BZ}} d^3\vec{k}' \sum_{v',c'} \langle v\vec{k} | K^{eh} | v'\vec{k}' \rangle A_{v'c'}(\vec{k}') = \Omega_s A_{vc}(\vec{k}) \quad (5.21)$$

L'intégration $\int d^3\vec{k}'$ se fait sur la première zone de Brillouin. Pour résoudre cette équation, nous allons suivre la démarche déjà utilisée dans le calcul des niveaux d'énergie des excitons par certaines méthodes *ab initio*[69, 70]. L'intégration par rapport à \vec{k}' doit être remplacée par une somme discrète de dimension finie. L'approche la plus simple consiste à diviser la première zone de Brillouin en un réseau de sous-volumes V_i représentés par un seul vecteur d'onde \vec{k}_i et d'admettre que les coefficients $A_{vc}(\vec{k})$ peuvent être représentés par une valeur moyenne sur le sous-volume V_i , prise au point \vec{k}_i , et que cette même approximation est appliquée à la différence entre les niveaux d'énergie $[E_c(\vec{k} + \vec{K}_{ex}/2) - E_v(\vec{k} - \vec{K}_{ex}/2)]$. Dans le cas d'un réseau avec des sous-volumes égaux, $V_i = V \quad \forall i$, l'équation de Bethe-Salpeter s'écrit :

$$\begin{aligned} & [E_c(\vec{k}_i + \vec{K}_{ex}/2) - E_v(\vec{k}_i - \vec{K}_{ex}/2)] A_{vc}(\vec{k}_i) \\ & + \sum_{i'} \sum_{v',c'} \frac{1}{V} \int_{V_i} d^3\vec{k} \int_{V_{i'}} d^3\vec{k}' \langle v\vec{c}|\vec{k} | K^{eh} | v'\vec{c}'|\vec{k}' \rangle A_{v'c'}(\vec{k}_{i'}) = \Omega_s A_{vc}(\vec{k}_i) \end{aligned} \quad (5.22)$$

Nous retrouvons une équation aux valeurs propres de dimension finie relativement simple à résoudre de façon numérique à condition de pouvoir calculer tous les éléments de matrice de l'Hamiltonien. Comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, les interactions de Coulomb et d'échange sont calculées analytiquement à l'exception des termes diagonaux de l'interaction de Coulomb qui divergent. Pour surmonter cette difficulté, il y a deux approches possibles : Dans la première, la zone de Brillouin est divisée en deux réseaux de sous-volumes différents mais assez proches ce qui permet de calculer des termes diagonaux finis, puis extrapoler les résultats pour retrouver le cas de deux réseaux identiques. La deuxième approche consiste à intégrer l'interaction de Coulomb sur une sphère de volume V_i . Ainsi le terme d'interaction de Coulomb sur la diagonale peut être approximé par :

$$\langle v\vec{c}|\vec{k} | H_{Coul} | v'\vec{c}'|\vec{k} \rangle = -\frac{2}{(2\pi)^2} \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_i} \right)^{1/3} \frac{4\pi}{\epsilon} \delta_{cc'} \delta_{vv'} \quad (5.23)$$

Où Ω_i est un volume de l'espace réel correspondant au volume V_i . Ce terme tend vers zéro lorsque la grille de sous-volumes V_i est de plus en plus fine. Pour atteindre la convergence, il faut diviser la zone de Brillouin en 10^{10} point \vec{k} ce qui donne dans le cas d'un exciton non-dégénéré une matrice à diagonaliser de dimension $4 \cdot 10^{10}$ qui nécessite un effort de calcul démesuré. Il est possible de considérer un nombre beaucoup plus petit de vecteurs d'onde à l'intérieur d'un volume qui englobe l'exciton considéré. Dans le cas des excitons de centre de bande $\Gamma_6 \times \Gamma_7$ et $\Gamma_6 \times \Gamma_8$, il suffit de considérer environ 1000 points \vec{k} dans la zone définie par $|\vec{k}| < 0.02 \text{ a.u.}$

5.4.1 Exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_7$

L'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_7$ est constitué d'un électron occupant la bande Γ_6 de conduction et d'un trou sur la bande Γ_7 de valence. Chacune de ces particules pouvant avoir deux états de spin, l'exciton est composé de quatre états dégénérés. Nous avons

résolu l'équation de Bethe-Salpeter pour un exciton de vecteur d'onde $\vec{K}_{ex} = \vec{0}$ en ne considérant que les deux états de valence Γ_7 et les deux états de conduction Γ_6 et en utilisant une grille uniforme de points \vec{k} de taille $11 \times 11 \times 11$ légèrement décalée par rapport à l'origine dans la direction $(1, 2, 3)$ pour éviter d'avoir des points \vec{k} équivalents.

Puisque la méthode que nous utilisons permet de rajouter les différents types d'interaction indépendamment, nous avons commencé par résoudre l'équation de Bethe-Salpeter en négligeant les interactions d'échange en ne considérant donc que l'interaction de Coulomb directe entre l'électron et le trou. Dans ce cas, les quatre niveaux d'énergie de l'exciton sont abaissés en bloc d'une énergie $E_l = 4 \text{ meV}$ qui correspond à l'énergie de liaison de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_7$.

Dans un deuxième temps nous avons résolu l'équation aux valeurs propres dans les mêmes conditions mais une fois en rajoutant les termes d'interaction d'échange à courte portée et une autre fois en considérant toutes les interactions. Dans les deux cas, il y a une levée de dégénérescence des quatre niveaux d'énergie qui se séparent en un singulet et un triplet séparés d'un écart d'énergie $\Delta_{exc} = 10.4 \mu\text{eV}$ qui correspond au splitting d'échange de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_7$.

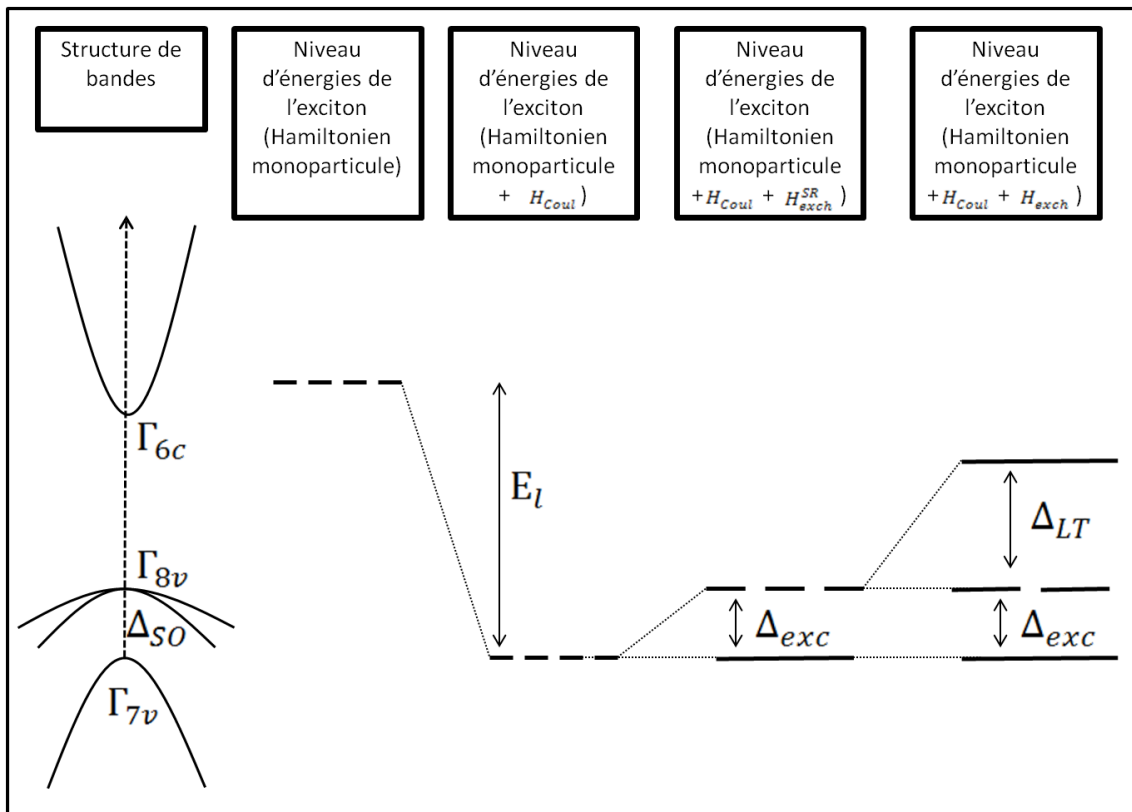


FIGURE 5.2 – Structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_7$

Ensuite, nous avons répété les mêmes calculs mais en considérant un exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_7$ avec un vecteur d'onde \vec{K}_{ex} non nul mais très proche de $\vec{0}$. Dans les deux

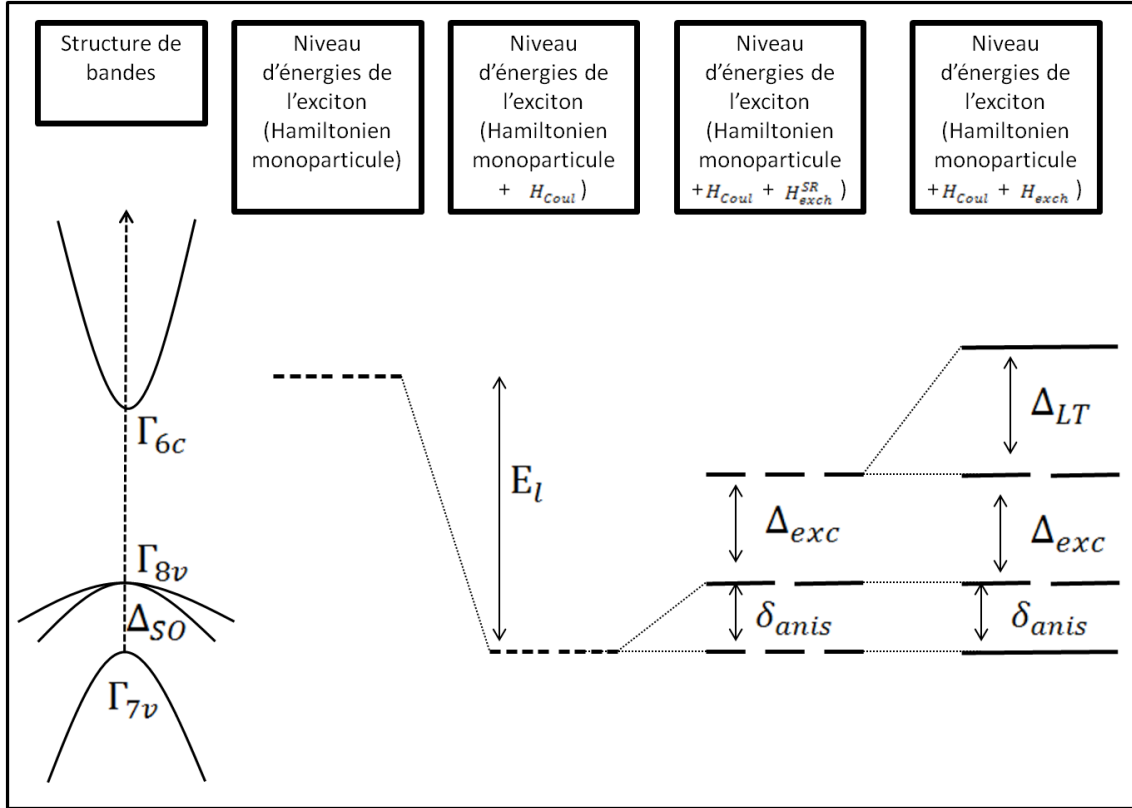
premiers cas, c'est à dire en ne prenant en compte que l'interaction de Coulomb directe puis en rajoutant les interactions d'échange à courte portée, on retrouve les mêmes résultats obtenus pour un exciton de vecteur d'onde nul. Alors qu'on prenant en compte toutes les interactions, il y a une levée de dégénérescence au niveau du triplet qui se scinde en un doublet, correspondant aux deux états transverses par rapport au vecteur d'onde de l'exciton, et un singulet correspondant à l'état longitudinal. Ces deux niveaux d'énergie sont séparés par un écart $\Delta_{LT} = 90 \mu eV$ qui correspond au splitting longitudinal-transverse.

Ces différents calculs nous ont permis d'identifier l'effet de chacune des interactions sur la structure fine de l'exciton. On en déduit que l'énergie de liaison ne dépend que de l'interaction de Coulomb directe entre l'électron et le trou, l'interaction d'échange à courte portée est la cause du splitting d'échange alors que l'interaction d'échange à longue portée est la cause du splitting longitudinal-transverse. Bien que les mesures expérimentales de la structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_7$ n'aient jamais été réalisées, nous notons que tous les chiffres obtenus sont "raisonables", en particulier l'énergie de liaison correspond bien à la valeur attendue dans un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Nous allons maintenant voir qu'il est possible de mieux confronter notre modèle à l'expérience en calculant la structure fine un peu plus complexe de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$.

5.4.2 Exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$

L'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ est composé d'un électron occupant la bande Γ_6 de conduction et d'un trou sur la bande Γ_8 de valence. Celle-ci étant quatre fois dégénérée, l'exciton est constitué de huit états distincts. Nous avons réalisé les mêmes calculs que pour l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_7$, en ne prenant compte que les deux états de conduction Γ_6 et les quatre états de valence Γ_8 . La structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ est schématisée sur la figure 5.3. Nous avons calculé une énergie de liaison $E_l = 4.7 meV$ contre une valeur expérimentale $E_l^{exp} = 4.2 meV$. L'interaction d'échange à courte portée scinde les huit états dégénérés en un triplet, un doublet et un triplet. Les cinq premiers états sont non-brillants alors que les trois autres le sont. Le premier écart d'énergie correspond au splitting d'anisotropie cubique qu'on note δ_{anis} , qui peut être prévu par une étude des symétries du cristal. En effet, d'après la table des caractères du groupe de symétrie T_d de la structure blende de zinc, la représentation de plus grande dimension a une dimension de 3, ce qui implique qu'il est impossible d'avoir plus que trois états dégénérés. Le deuxième écart correspond au splitting d'échange. Enfin, l'interaction d'échange à longue portée scinde le triplet d'états brillants en un doublet et un singulet séparés du splitting longitudinal-transverse.

Le tableau 5.1 représente une comparaison des résultats obtenus avec des calculs pseudopotentiels atomistiques [71] et des calcul *ab initio* (LDA+GW+BSE)[72] ainsi que des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie haute résolution de polaritons dans un champ magnétique[73]. Les résultats obtenus au cours de ce travail sont en meilleur accord avec l'expérience puisque les calculs pseudopotentiels atomistiques ne tiennent pas compte de la symétrie ce qui les empêche de remonter au splitting d'anisotropie alors que les méthodes *ab initio* ne permettent pas de cal-

FIGURE 5.3 – Structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$

culer de petites énergies inférieures au meV .

	Ce travail	PPA+BSE	LDA+GW+BSE	Expérience
E_l (meV)	4.7	-	4.	4.2
Δ_{exc} (μeV)	20.57	9.61	-	20 ± 8
Δ_{LT} (μeV)	120	-	1500	80 ± 40
δ_{anis} (μeV)	0.021	-	-	-

TABLE 5.1 – Energies de liaisons et splittings de la structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ obtenus par différentes méthodes théoriques comparés au résultats expérimentaux

Nous avons ensuite calculé l'évolution de la structure fine de l'exciton en fonction du vecteur d'onde \vec{K}_{ex} . Les courbes de dispersion de la structure fine dans la direction $(1, 1, 1)$ sont montrées sur la figure 5.4 ainsi que la dispersion du splitting trou lourd-trou léger. Le vecteur d'onde $\vec{k}_{lumière}$ correspond au vecteur d'onde d'un photon incident avec une énergie égale au gap de GaAs. Pour des \vec{K}_{ex} petits on a quasiment la même structure décrite ci-dessus mais dès que le splitting trou lourd-trou léger devient important, l'exciton se divise en un exciton lourd formé de deux doublets et d'un exciton léger formé d'un triplet et d'un singulet. La décroissance de la pente de la courbe de dispersion de l'exciton léger à grand \vec{k} est due aux interactions avec les états $2s$ de l'exciton lourd.

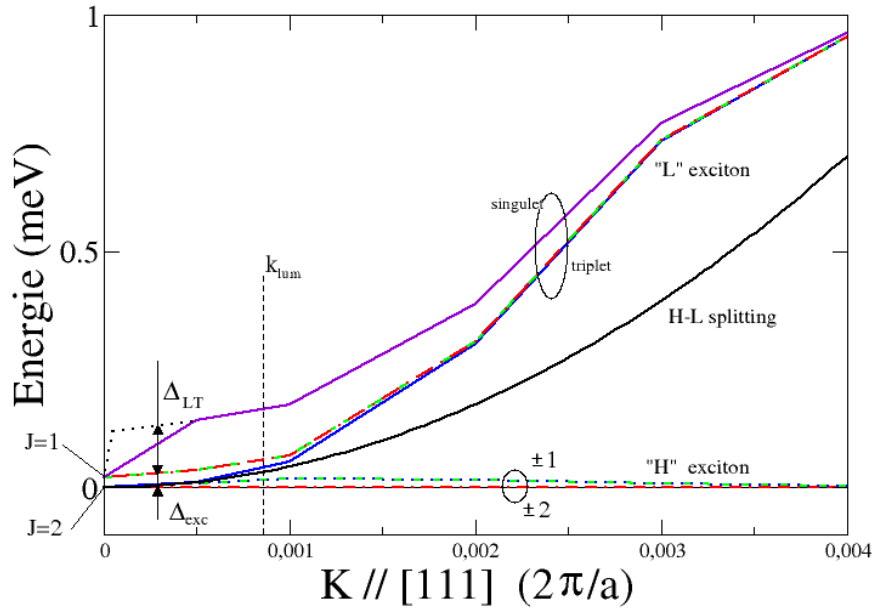


FIGURE 5.4 – Dispersion de la structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ dans la direction [111] du GaAs

Nous avons aussi calculé la dispersion de la structure fine de l'exciton dans la direction $(1, 1, 0)$. La particularité de cette direction est qu'il y a un splitting de spin important, on voit sur la figure 5.5 que le triplet d'états de l'exciton lourd est scindé en trois états avec des écarts très petits de l'ordre de quelques μeV , ces écarts sont dûs aux splittings de spin des états de l'électron et du trou. On observe la même chose concernant l'exciton léger où les deux doublets sont scindés en deux singulets chacun.

Cette investigation de la structure fine de l'exciton et de sa dispersion avec des résultats quantitatives constitue une première et le bon accord avec l'expérience est très prometteur. Ceci ouvre la porte à l'étude des excitons dans d'autres structures de plus faibles dimensionnalité tels que les puits, les fils et les boîtes quantiques ainsi qu'à l'étude d'autres quasiparticules telles que les polaritons. La méthode étant complètement générale, elle permet aussi de calculer les corrections excitoniques au voisinage d'un point arbitraire de la zone de Brillouin. Ainsi, un développement possible serait le calcul des contributions excitoniques à la fonction diélectrique.

5.5 Conclusion

L'étude quantitative des effets des interactions de Coulomb et d'échange entre les paires électron-trou dans un cristal massif a été réalisée pour la première fois à partir du modèle des liaisons fortes. Le bon accord entre les résultats obtenus et

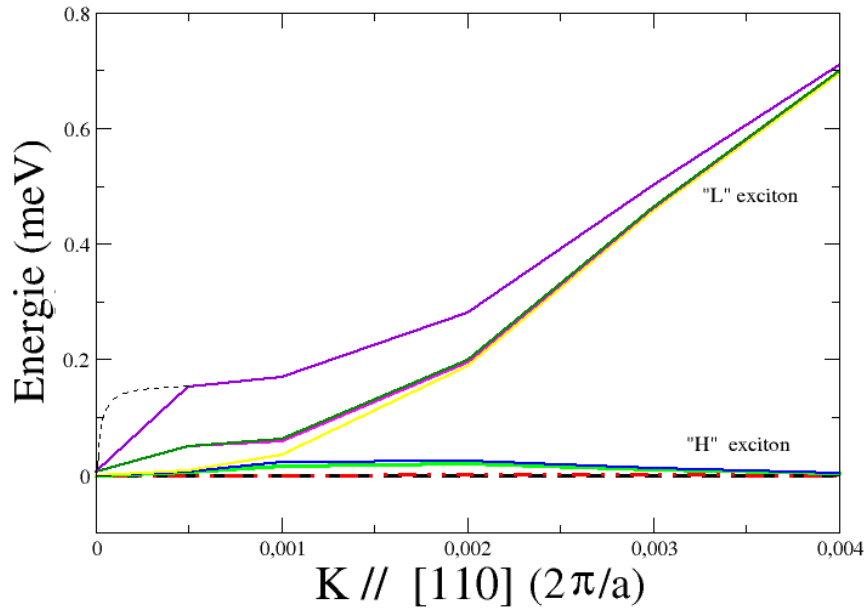


FIGURE 5.5 – Dispersion de la structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ dans la direction [110] du GaAs

les résultats expérimentaux prouvent encore une fois la qualité des fonctions d'onde obtenues par un modèle de liaisons fortes non-orthogonal exprimé dans une base d'orbitales de Slater. Ce travail ouvre la voie à l'étude des effets de corrélation dans des nano-dispositifs plus complexes. Dans les matériaux à faible dimensionalité, le calcul des interactions de Coulomb et d'échange est plus facile à mettre en œuvre puisqu'il n'y a pas de problème de convergence. Par contre la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter nécessite beaucoup plus d'effort computationnel.

Conclusion

Les interactions d'échange entre quasi-particules jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés électroniques et optiques non seulement des nanostructures à base de semiconducteurs mais aussi dans d'autres nouveaux types de matériaux prometteurs en terme d'applications technologiques tels que les semiconducteurs magnétiques, les oxydes ferro-électriques et les oxydes supraconducteurs. Le développement de méthodes théoriques permettant de calculer avec précision ce type d'interaction constitue un défi majeur puisque ces nouveaux modèles conduiront à une meilleure compréhension des phénomènes physiques observés et à la prédiction dans certains cas des propriétés physiques de nanodispositifs avant même qu'ils soient fabriqués.

Le calcul des interactions d'échange entre quasi-particules passe par l'interpolation des fonctions d'onde de ces quasiparticules dans l'espace réel. L'objectif du travail effectué au cours de cette thèse était de pousser encore plus loin le pouvoir explicatif et prédictif de la méthode des liaisons fortes en formulant un schéma d'interpolation des fonctions d'ondes mono-électroniques dans l'espace réel.

Afin de réaliser cet objectif, nous avons dans un premier temps développé une méthode de construction d'une base de projection adéquate à l'Hamiltonien des liaisons fortes. Le point de départ de cette méthode est une base d'orbitales de Slater qui est ensuite orthogonalisée par une procédure d'orthogonalisation de Löwdin.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé un algorithme génétique pour trouver les paramètres d'écrantage des orbitales de Slater qui reproduisent au mieux les propriétés optiques obtenues par la dérivation de l'Hamiltonien des liaisons fortes exprimé dans la base orthogonale. Cette étape permet d'obtenir une méthode auto-cohérente. Les fonctions d'onde mono-électroniques ont été schématisées et comparées aux résultats de la méthode des pseudopotentiels empiriques et des calculs *ab initio*. De grandes similitudes entre les différents résultats ont été observées malgré les différences majeures entre les bases de projection utilisées dans les différentes approches (ondes planes versus fonctions atomiques).

Enfin, un test supplémentaire de la qualité des fonctions d'onde obtenues a été réalisé en faisant un calcul complet de la structure fine des excitons de centre de zone dans le GaAs massif ainsi que la dispersion de cette structure fine en fonction du vecteur d'onde de l'exciton, qui définit le mouvement d'ensemble de la paire électron-trou. Les résultats obtenus ont été comparés à d'autres calculs théoriques

ainsi qu'aux mesures expérimentales. Non seulement la méthode des liaisons fortes dans une base non orthogonale fournit le meilleur accord avec les résultats expérimentaux, mais elle représente la seule approche théorique qui donne la structure fine complète avec tous les écarts d'énergie entre les différents niveaux, en intégrant toutes les particularités de la structure de bande sous-jacente, telles que le warping de la bande de valence et les splittings de spin.

La structure fine de l'exciton dans le GaAs massif constitue certes un test de validation important à l'approche que nous avons proposée, il reste cependant beaucoup de travail à faire pour valider d'abord ce modèle, puis l'appliquer à l'étude des propriétés optiques de nanostructures plus complexes. La première étude qui vient à l'esprit en regardant la dispersion des structures fines de l'exciton est l'ajout dans l'Hamiltonien de l'équation de Bethe-Salpeter de l'interaction entre l'exciton et un photon incident pour construire ainsi les courbes de dispersion des polaritons dans les semiconducteurs massifs [74, 75].

L'autre tâche à réaliser est de trouver les paramètres d'écrantage de tous les éléments chimiques qui font partie des semiconducteurs de types IV, III-V et II-VI, afin de pouvoir appliquer ce modèle à d'autres dispositifs tels que les puits quantiques, les fils quantiques et les boîtes quantiques. Parmi ces nouveaux matériaux, les nanoplaquettes de CdSe découvertes récemment [76] et pour lesquelles des études théoriques en liaisons fortes et par la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ ont été entreprises (Annexe C). Dans ces matériaux on s'attend à ce que les effets de corrélation jouent un rôle très important, en même temps qu'ils révèlent une physique originale gouvernée par les effets de self-énergie dûs aux fortes discontinuités de constante diélectrique.

Enfin, cette approche peut être testée dans le cas des semiconducteurs magnétiques [77] qui ont des applications potentielles avec un impact technologique très important et pour lesquels les approches théoriques existantes ont du mal à expliquer ou prédire les phénomènes physiques observés (Il s'agit de dépasser l'approche de champ moyen et de couplage d'Ising pour expliquer le ferromagnétisme dilué). Il semble que notre approche atomistique des fonctions d'onde locales permettra à terme ce type d'objectif ambitieux..

Annexe A

Evaluation numérique de la fonction $G_s(v)$

Un problème récurrent lors de l'évaluation numérique de certaines fonctions est l'annulation de la différence entre deux termes très grands au lieu de l'obtention d'une valeur petite mais finie. Cette difficulté est observée lors de l'évaluation numérique de la fonction $G_s(v)$ (3.24) donnée par la relation suivante :

$$G_s(v) = \frac{1}{2} \frac{s!}{v^{s+1}} \left[e^v \sum_{i=0}^s (-1)^i \frac{v^i}{i!} - e^{-v} \sum_{i=0}^s \frac{v^i}{i!} \right] \quad (\text{A.1})$$

La difficulté d'évaluation numérique est observée pour les petites valeurs de v . Pour surmonter cette difficulté, on écrit la fonction $G_s(v)$ de la façon suivante :

$$G_s(v) = \frac{1}{2} \frac{s!}{v^{s+1}} \left[e^{-v} \sum_{i=s+1}^{\infty} \frac{v^i}{i!} - e^v \sum_{i=s+1}^{\infty} (-1)^i \frac{v^i}{i!} \right] \quad (\text{A.2})$$

Nous avons utilisé l'expression A.1 pour des valeurs de s et v telles que :

$$e^{-v} \sum_{i=0}^s \frac{v^i}{i!} < 0.9 \quad (\text{A.3})$$

Et nous avons utilisé la nouvelle expression A.2 de $G_s(v)$ pour des valeurs de s et v telles que :

$$e^{-v} \sum_{i=0}^s \frac{v^i}{i!} > 0.9 \quad (\text{A.4})$$

Annexe B

Dépendance angulaire des opérateurs dans la méthode des liaisons fortes

Considérons deux atomes situés sur l'axe (Oz) d'un référentiel cartésien et séparés d'une distance R et un opérateur A exprimé dans la base d'orbitales de Slater formée de neuf orbitales sur chaque atome. Ces neuf états ont les symétries respectives s , p_x , p_y , p_z , d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{3z^2-r^2}$ et $d_{x^2-y^2}$. Pour passer au cas où le second atome est situé en une position $\vec{R}(L, M, N)$ définie par les cosinus directeurs (L, M, N) (Voir la figure B.1), il faut exprimer les éléments de la base d'orbitales de Slater définis par rapport au référentiel $Oxyz$ en fonction des éléments base d'orbitales de Slater définis par rapport au référentiel $Ox'y'z'$.

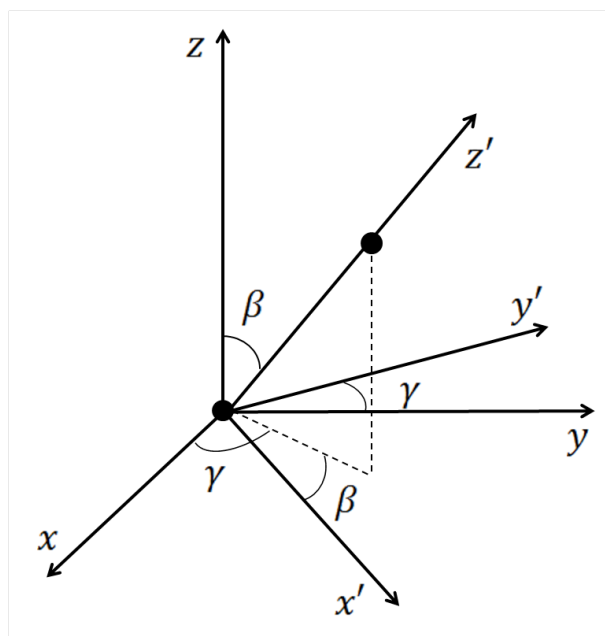


FIGURE B.1 – Définition du système de coordonnées

Le passage du référentiel $Oxyz$ au référentiel $Ox'y'z'$ se fait en deux rotations

successives. D'abord une rotation d'angle γ autour de l'axe Oz puis une rotation d'angle β autour de l'axe Oy' . Les cosinus directeurs de la direction \vec{R} sont définis comme suit :

$$\begin{aligned} \cos \beta &= N \quad ; \quad \sin \beta = \sqrt{1 - N^2} \\ \sin \gamma &= \frac{M}{\sqrt{1 - N^2}} \quad ; \quad \cos \gamma = \frac{L}{\sqrt{1 - N^2}} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

L'orbitale s , étant de symétrie sphérique, elle a la même expression quelque soit le référentiel dans lequel elle s'exprime. Par contre les orbitales de symétrie p se transforment comme suit :

$$\begin{aligned} |p_x\rangle &= \cos \beta \cos \gamma |p'_x\rangle - \sin \gamma |p'_y\rangle + \sin \beta \cos \gamma |p'_z\rangle \\ &= \frac{N L}{\sqrt{1 - N^2}} |p'_x\rangle - \frac{M}{\sqrt{1 - N^2}} |p'_y\rangle + L |p'_z\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} |p_y\rangle &= \cos \beta \sin \gamma |p'_x\rangle + \cos \gamma |p'_y\rangle + \sin \beta \sin \gamma |p'_z\rangle \\ &= \frac{N M}{\sqrt{1 - N^2}} |p'_x\rangle + \frac{L}{\sqrt{1 - N^2}} |p'_y\rangle + M |p'_z\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} |p_z\rangle &= -\sin \beta |p'_x\rangle + \cos \beta \sin \gamma |p'_z\rangle \\ &= -\sqrt{1 - N^2} |p'_x\rangle + N |p'_z\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Ainsi, la matrice de rotation de la base d'orbitales p s'écrit :

$$T_p = \begin{pmatrix} \frac{N L}{\sqrt{1 - N^2}} & -\frac{M}{\sqrt{1 - N^2}} & L \\ \frac{N M}{\sqrt{1 - N^2}} & \frac{L}{\sqrt{1 - N^2}} & M \\ -\sqrt{1 - N^2} & 0 & N \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Les orbitales de symétrie d se transforment comme suit :

$$\begin{aligned} |d_{xy}\rangle &= \cos \beta \cos(2\gamma) |d'_{xy}\rangle + \sin \beta \cos(2\gamma) |d'_{yz}\rangle + \sin \beta \cos \beta \sin(2\gamma) |d'_{zx}\rangle \\ &\quad + \frac{\sqrt{3}}{2} \sin^2 \beta \sin(2\gamma) |d'_{3z^2-r^2}\rangle + \frac{1 + \cos^2 \beta}{2} \sin(2\gamma) |d'_{x^2-y^2}\rangle \\ &= \frac{N(L^2 - M^2)}{1 - N^2} |d'_{xy}\rangle + \frac{L^2 - M^2}{\sqrt{1 - N^2}} |d'_{yz}\rangle + \frac{2LMN}{\sqrt{1 - N^2}} |d'_{zx}\rangle \\ &\quad + \sqrt{3}LM |d'_{3z^2-r^2}\rangle + \frac{LM(1 + N^2)}{1 - N^2} |d'_{x^2-y^2}\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} |d_{yz}\rangle &= -\sin \beta \cos \gamma |d'_{xy}\rangle + \cos \beta \cos \gamma |d'_{yz}\rangle + \sin \gamma (2 \cos^2 \beta - 1) |d'_{zx}\rangle \\ &\quad + \sqrt{3} \cos \beta \sin \beta \sin \gamma |d'_{3z^2-r^2}\rangle - \cos \beta \sin \beta \sin \gamma |d'_{x^2-y^2}\rangle \\ &= -L |d'_{xy}\rangle + \frac{LN}{\sqrt{1 - N^2}} |d'_{yz}\rangle + \frac{M(2N^2 - 1)}{\sqrt{1 - N^2}} |d'_{zx}\rangle \\ &\quad + \sqrt{3}MN |d'_{3z^2-r^2}\rangle - MN |d'_{x^2-y^2}\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$\begin{aligned}
|d_{zx}\rangle &= \sin\beta \sin\gamma |d'_{xy}\rangle - \cos\beta \sin\gamma |d'_{yz}\rangle + \cos\gamma(2\cos^2\beta - 1)|d'_{zx}\rangle \\
&\quad + \sqrt{3}\cos\beta \sin\beta \cos\gamma |d'_{3z^2-r^2}\rangle - \cos\beta \sin\beta \cos\gamma |d'_{x^2-y^2}\rangle \\
&= M|d'_{xy}\rangle - \frac{MN}{\sqrt{1-N^2}}|d'_{yz}\rangle + \frac{L(2N^2-1)}{\sqrt{1-N^2}}|d'_{zx}\rangle \\
&\quad + \sqrt{3}LN|d'_{3z^2-r^2}\rangle - LN|d'_{x^2-y^2}\rangle
\end{aligned} \tag{B.8}$$

$$\begin{aligned}
|d_{3z^2-r^2}\rangle &= \sqrt{3}\sin\beta \cos\beta |d'_{zx}\rangle + \frac{2\cos^2\beta - 1}{2}|d'_{3z^2-r^2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}(1 - \cos^2\beta)|d'_{x^2-y^2}\rangle \\
&= -N\sqrt{3}\sqrt{1-N^2}|d'_{zx}\rangle + \frac{3N^2-1}{2}|d'_{3z^2-r^2}\rangle + \sqrt{3}\frac{L^2+M^2}{2}|d'_{x^2-y^2}\rangle
\end{aligned} \tag{B.9}$$

$$\begin{aligned}
|d_{x^2-y^2}\rangle &= -\cos\beta \sin(2\gamma)|d'_{xy}\rangle - \sin\beta \sin(2\gamma)|d'_{yz}\rangle + \sin\beta \cos\beta \cos(2\gamma)|d'_{zx}\rangle \\
&\quad + \frac{\sqrt{3}}{2}\sin^2\beta \cos(2\gamma)|d'_{3z^2-r^2}\rangle + \left(\cos^2\beta + \frac{\sin^2\beta}{2}\right)\cos(2\gamma)|d'_{x^2-y^2}\rangle \\
&= -2\frac{LMN}{1-N^2}|d'_{xy}\rangle - 2\frac{LM}{\sqrt{1-N^2}}|d'_{yz}\rangle + \frac{N(L^2-M^2)}{\sqrt{1-N^2}}|d'_{zx}\rangle \\
&\quad + \sqrt{3}\frac{L^2-M^2}{2}|d'_{3z^2-r^2}\rangle + \frac{(L^2-M^2)(1+N^2)}{2(1-N^2)}|d'_{x^2-y^2}\rangle
\end{aligned} \tag{B.10}$$

La matrice de rotation de la base d'orbitales de symétrie d s'écrit :

$$T_d = \begin{pmatrix} \frac{N(L^2-M^2)}{1-N^2} & \frac{L^2-M^2}{\sqrt{1-N^2}} & \frac{2LMN}{\sqrt{1-N^2}} & \frac{LM(1+N^2)}{1-N^2} & \sqrt{3}LM \\ -L & \frac{LN}{\sqrt{1-N^2}} & \frac{M(2N^2-1)}{\sqrt{1-N^2}} & -MN & \sqrt{3}MN \\ M & -\frac{MN}{\sqrt{1-N^2}} & \frac{L(2N^2-1)}{\sqrt{1-N^2}} & -LN & \sqrt{3}LN \\ -2\frac{LMN}{1-N^2} & -2\frac{LM}{\sqrt{1-N^2}} & \frac{N(L^2-M^2)}{\sqrt{1-N^2}} & \frac{(L^2-M^2)(1+N^2)}{2(1-N^2)} & \sqrt{3}\frac{L^2-M^2}{2} \\ 0 & 0 & -N\sqrt{3}\sqrt{1-N^2} & \sqrt{3}\frac{L^2+M^2}{2} & \frac{3N^2-1}{2} \end{pmatrix} \tag{B.11}$$

L'opérateur A se transforme comme suit :

$$A' = T^t \cdot A \cdot T \tag{B.12}$$

Où

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & T_p & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & T_d & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & & & & \end{pmatrix} \tag{B.13}$$

Annexe C

Nanoplaquettes de CdSe

Récemment, l'équipe de Benoît Dubertret (LPEM - CNRS / ESPCI Paris Tech. / UPMC) a synthétisé des nanostructures en forme de plaquettes parfaitement plates, d'épaisseurs parfaitement définies entre 4 et 11 monocouches atomiques et ayant des dimensions transverses d'une centaine de nanomètres [76]. Le confinement quantique dans ces nanocristaux, similaire à celui des puits quantiques épitaxiés, leur confère des propriétés physiques jamais observées sur des nanocristaux colloïdaux. En effet, le temps de vie de fluorescence est particulièrement faible, de l'ordre de 1 ns à une température de 20 K, ce qui rend ces dispositifs intéressants pour la fabrication de marqueurs fluorescents, voire de composants opto-électroniques, rapides.

Mais ces objets sont aussi et surtout fascinants par les perspectives de test des modèles théoriques dans un régime de confinement quantique extrême, et pourtant parfaitement défini. Nous avons combiné des calculs en liaisons fortes et par la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ de la structure électronique des nanoplaquettes de CdSe. Une propriété très marquante est l'effet de self-énergie dû aux intractions des porteurs de charge avec leurs images électrostatiques [78, 79, 80, 81], qui devient comparable au confinement quantique lui-même. Nous avons ensuite utilisé une méthode variationnelle [82] pour calculer les énergies de liaison des excitons. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans l'article ci-joint.

Ce travail constitue la première étape de l'application du modèle présenté dans cette thèse à des nanostructures de faible dimensionalité et présentant des effets excitoniques très importants.

Electronic and optical properties of colloidal CdSe nanoplatelets

R. Benchamekh^{1,2}, J. Even², J.-M. Jancu², M. Nestoklon³, S. Ithurria⁴, B. Dubertret⁴ and P. Voisin¹

¹Laboratoire de Photonique et Nanostructures, CNRS, 91460 Marcoussis, France

²FOTON, Université Européenne de Bretagne, INSA-Rennes and CNRS, Rennes, France

³Ioffe Physical-Technical Institut, Russian Academy of Sciences, St Petersburg, Russia

⁴Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux, CNRS and ESPCI, 75231 Paris, France

Abstract. CdSe nanoplatelets show perfectly quantized thicknesses of few monolayers. They present a situation of extreme, yet well defined quantum confinement. We discuss their single particle properties in an advanced tight-binding model, and calculate Coulomb interactions in a suitable effective mass approach, including large self-energy corrections due to image-charge effects and exciton binding energies.

Introduction

CdSe nanoplatelets (NP) are new nano-objects that have been recently grown using colloidal methods [1]. They grow in the cubic zinc-blende (ZB) phase, are atomically flat over large lateral size up to hundred nanometers, and they display perfectly quantized thicknesses of a few monolayers. While the detailed mechanism of their growth is still a matter of investigations, early structural observations suggest that saturation of (001) surfaces with organic ligands prevents growth in this direction, while allowing lateral extension in other crystallographic directions. Remarkably, both (001) surfaces are terminated with Cd, hence nanoplatelets are not exactly stoichiometric : a n -monolayer platelet has n Se atomic planes and $n + 1$ Cd planes. For this reason, nanoplatelets have the same D2d point group symmetry as ordinary common anion quantum wells. It seems that carboxylic ligands terminated with C=O saturate the dangling bonds on Cd surface atoms, leading to an atomic layer of CdO on both sides. Importantly, this situation prevents (001) surface reconstruction and pinning of the Fermi level into mid-gap surface states. As a matter of fact, these nanoplatelets show very promising optical properties with strong and narrow emission lines at both room and cryogenic temperatures. From a point of view of electronic property modeling, they offer a unique opportunity to test theories in an extreme, yet perfectly quantized, quantum confinement regime. Besides, enhancement of exciton binding energy due to combination of 2D character, large in-plane electron effective mass and relatively small dielectric constant results in rather novel situation. Here, we discuss tight-binding (TB) calculations of the nanoplatelets electronic properties, and consider self-energy corrections due to image-charge effects as well as exciton binding energies in a simple effective mass model fitted to reproduce TB single particle states.

1. Single particle states

The extended-basis spds* tight binding model [2] is known as an efficient empirical-parameter full-band representation of semiconductor electronic properties. Parameter transferability from bulk to quantum heterostructures is very good. However the model has inherent parameter richness and its major difficulty is the solution of the inverse problem of finding TB parameters out of known features of the bulk band structure. This was done systematically for III-V and IV-IV semiconductors, but not yet for II-VI materials. We start with a parameterization of bulk CdSe obtained from

an interpolation of ab-initio electronic structure and experimental band gaps in both wurtzite and cubic phases. Next, using this TB parameterization and a rough approximation of large conduction and valence band offsets for the Cd-O bonds, we model the NP electronic properties. Note that an atomistic method is definitely required to account for nanoplatelet stoichiometry defect. Main results are summarized in Table I. Quantum confinement is comparable to bandgap, which is rather remarkable for a large gap quantum well-like structure. Yet it is much smaller than the naive evaluation $\hbar^2\pi^2/2mL^2$, due to strong non-parabolicity effect. Non-parabolicity also manifests itself in the in-plane dispersion showing a conduction band effective mass increasing strongly with decreasing thickness. Another striking feature is the large spin-splittings of both conduction and valence bands. CdSe band structure has specificities that are worth mentioning. Compared to III-Vs, the Cd and Se s and p orbitals are much deeper, hence the energy gap separating them from quasi-free electron states d and s^* is very large and the influence of the latter on X and L points is not sufficient to generate well defined zone edge energy valleys. A most important consequence is the low optical index resulting from the correspondingly large value of E1 and E2 bandgaps. For the same reason, valence band warping is small. For NPs, the quantum confinement is so large that a very unusual valence subband ordering prevails, with a H_2 level located below the split-off level SO_1 .

Table 1. Main properties of electron and hole single particle states. E_{conf} and E_{self} are the naked confinement energy and self energy correction due to image-charge effects, and m^* the in-plane effective mass. The bandgap of ZB CdSe is 1.761 eV.

<i>Thickness</i>		3	4	5	6	7
E_1	$E_{conf}(meV)$	1261	925	706	556	449
	$E_{self}(meV)$	261	203	166	140	122
	m^*/m_0	0.34	0.26	0.22	0.19	0.17
H_1	$E_{conf}(meV)$	210	145	107	83	66
	$E_{self}(meV)$	261	203	166	140	122
	$m^{*(100)}/m_0$	0.59	0.53	0.49	0.46	0.43
L_1	$E_{conf}(meV)$	327	247	197	162	136
	$E_{self}(meV)$	261	203	166	140	122
	$m^{*(100)}/m_0$	0.92	1.00	1.11	1.28	1.56

Yet, this simple view of single particle states must be corrected for self-energy effects due to interaction of electrons

or holes with their electrostatic images, accounting for carrier induced surface polarization. These effects become large in such ultrathin layers, since (in a continuous media approach), the repulsive interaction potential diverges when carrier approaches the semiconductor-vacuum interface. We have calculated these effects in a simple effective mass approach [3, 4, 5], fitting the confinement mass in order to reproduce the TB single particle energies. This is a rough, still sensible approximation. As for the envelope functions, we consider a model with infinite barriers. The best fit to tight-binding amplitudes is obtained for a NP thickness slightly (a half monolayer) larger than the nominal thickness. We use the static dielectric constant (experimental value $\epsilon_r^0 = 10$), valid for particles with low kinetic energy. Electron and hole self-energies (see Table 1) sum up and increase the NP bandgap quite significantly.

2. Exciton binding energies

Large in-plane effective mass, strong 2D confinement and small dielectric constant obviously combine and produce strong exciton binding energies. In principle, the method of full configuration interactions could be used together with tight binding eigenstates of a finite lateral size platelet to fully model Coulomb interaction. This computationally difficult approach is far beyond the scope of the present contribution. Here, we adopt the much simpler effective mass scheme [3, 4, 5] in order to evaluate the binding energy of an electron-hole pair, i.e. we restrict ourselves to the main, direct term of Coulomb interaction. As in the previous section, confinement mass is fitted to reproduce TB confinement energies, and we use the tight-binding in-plane effective masses for the in-plane motion. In a first calculation, we use the experimental bulk value $\epsilon_r^0 = 10$ for the dielectric constant. Calculated binding energies for various NP thicknesses are shown in Table 2. The remarkably large enhancement over the CdSe bulk Rydberg (10 meV) is actually governed by three factors: *i*) the large (>2) enhancement of electron effective mass; *ii*) the dimensionality reduction and *iii*) the electron-hole image-charge interactions. In order to isolate the dimensionality effect, we calculate the 3D Rydberg using the electron and hole in-plane effective masses, and compare it with the exciton binding energies in absence of image-charge effects. We thus find that the enhancement due to reduced dimensionality is fairly constant for the investigated thicknesses, being in the range 2.5~2.7. For the exciton ground state, the attractive effect of electron-hole image charges partly compensate the dominant repulsive effect of single particle self-energies, so that the ground transition energy is not strongly affected by Coulomb effects [3, 4, 5, 1]. However, for excited states nS , the effect of self-energies prevails more and more as n increases: the exciton binding energy is considerably enhanced because *the bandgap itself is increased*. Finally, we point that the calculated binding energies are much larger than optical phonon energies in CdSe ($\sim 20\text{meV}$). This implies that a dielectric constant closer to $\epsilon_r^\infty = 6$ should be used to calculate exciton ground state [6]. Corresponding results are also shown in Table 2.

Full calculation of the exchange splitting between bright ($J_z=1$) and dark ($J_z=2$) states of the exciton is beyond the scope of this paper, but since the short range contribution

Table 2. H1-E1 exciton binding energies (in meV) for different NP nominal thicknesses.

<i>Thickness</i>		3	4	5	6	7
<i>without self</i>	$\epsilon_r^0 = 10$	82	66	56	49	44
<i>without self</i>	$\epsilon_r^\infty = 6$	211	170	144	126	114
<i>including self</i>	$\epsilon_r^0 = 10$	353	270	235	200	171
<i>including self</i>	$\epsilon_r^\infty = 6$	412	329	265	241	212

scales with the exciton binding energy, we may also expect considerable enhancement of the exciton exchange splitting up to a few meV range. Finally, the calculated excitonic transition energies are compared in Fig. 1 with experimental results taken from ref. [1]. We used room temperature absorption spectra and added 95 meV to account for the temperature dependence that was actually measured in luminescence.

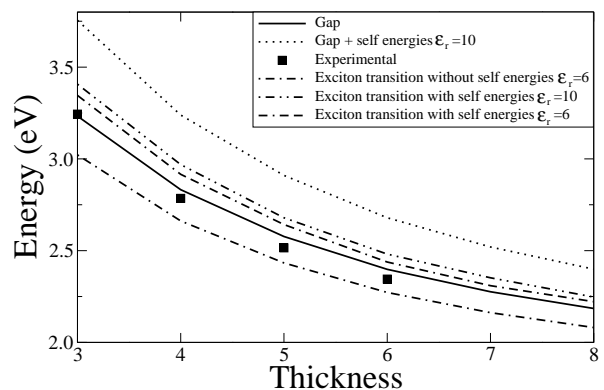


Fig. 1. H1-E1 optical transition energies in various approximations, for different NP thicknesses.

While the general agreement is fairly good, some discrepancies still exist. They may partly be due to over-simplifying assumptions like the effective mass approach and constant dielectric function for Coulomb effects (single particle self-energies and excitonic effects), which are extremely large in this system. Atomistic calculations of these Coulomb effects are on agenda. Better account of Cd-O bonds, and more generally of the organic ligand contribution to electronic structure is also to be examined. On the other side, low temperature spectroscopic investigations of single nano-objects are highly desirable in order to delineate the limits of nanoplatelets ideality.

Acknowledgements

This work was partly supported by Triangle de la Physique "CAAS" and by ANR-10-04 "PEROCAI"

References

- [1] S Ithurria et al., Nature Materials 10, 936 (2011)
- [2] J.-M. Jancu et al., Phys. Rev. B57, 6493 (1998)
- [3] M. Kumagai et al., Phys. Rev. B40, 12359 (1989)
- [4] E.A. Muljarov et al., Phys. Rev. B51, 14370 (1995)
- [5] M. Mosko et al., Phys. Rev. B55, 15416 (1997)
- [6] R.-T. Senger and K.K. Bajaj, Phys. Rev. B68, 045313 (2003)

Table des figures

1.1	Recouvrement de deux orbitales de symétries s	12
1.2	Recouvrement de deux orbitales de symétries p	12
1.3	Effet du recouvrement des orbitales sur les niveaux d'énergie	13
1.4	Structures diamant et blende de zinc	15
1.5	(a) Réseau cubique à faces centrées (b) Première zone de Brillouin	16
1.6	Structures électroniques du Si et GaAs calculées dans le modèle sp^3	20
1.7	Structures électroniques du Si et GaAs calculées par le modèle sp^3s^*	21
2.1	Formes spatiales des orbitales atomiques de la base $sp^3d^5s^*$	24
2.2	Intégrales de saut définies par Slater et Koster	25
2.3	Structure électronique du GaAs calculée par le modèle $sp^3d^5s^*$ sans l'interaction spin-orbite	27
2.4	Structure électronique du GaAs calculée par le modèle $sp^3d^5s^*$ avec l'interaction spin-orbite	27
2.5	Fonction diélectrique complexe du GaAs massif : résultats en liaisons fortes (traits continus) et mesures expérimentales (cercles)	32
3.1	Dépendance radiale d'une orbitale de Slater pour $n = 4$ et $\alpha = 1.35$	37
3.2	Définition du système de coordonnées	39
3.3	Définition du système de coordonnées et des angles d'Euler	43
3.4	Orbitales de symétrie s avant et après orthogonalisation	44
3.5	Orbitales de symétrie s^* avant et après orthogonalisation	45
3.6	Orbitales de symétrie p_x avant et après orthogonalisation	45
3.7	Orbitales de symétrie p_y avant et après orthogonalisation	45
3.8	Orbitales de symétrie p_z avant et après orthogonalisation	45
3.9	Orbitale de symétrie d_{xy} avant et après orthogonalisation	46
3.10	Orbitales de symétrie d_{yz} avant et après orthogonalisation	46
3.11	Orbitale de symétrie d_{zx} avant et après orthogonalisation	46
3.12	Orbitale de symétrie $d_{x^2-y^2}$ avant et après orthogonalisation	46
3.13	Orbitales de symétrie $d_{3z^2-r^2}$ avant et après orthogonalisation	47
4.1	Structure électronique du germanium calculée par la méthode des pseudopotentiels empiriques	53
4.2	Structure électronique de l'arséniure de gallium calculée par la méthode des pseudopotentiels empiriques	54
4.3	Courbes d'isodensité dans le plan (110) de l'état de Bloch S de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif (pseudopotentiels empiriques)	55

4.4	Courbes d'isodensité dans le plan (110) de l'état de Bloch S de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif (méthode DFT dans l'approximation LDA, code ABINIT)	59
4.5	Représentation graphique des équations de Hedin	60
4.6	Les quatres équations couplées de l'approximation GW	60
4.7	Réseaux direct et réciproque d'une monocouche de graphène	64
4.8	Eléments de matrice du moment dipolaire inter-bande et structure électronique du graphène dans le modèle des liaisons fortes sans recouvrement (ligne continue) et avec recouvrement (ligne discontinue)	65
4.9	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch S de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif	68
4.10	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P_z de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif	68
4.11	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P'_x de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif	68
4.12	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch S de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif	69
4.13	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P'_x de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif	69
4.14	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P_z de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif	69
4.15	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch $D_{\Gamma_{12}}$ de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du GaAs massif	70
4.16	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch S de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif	71
4.17	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P_z de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif	72
4.18	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P'_x de valence en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif	72
4.19	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch S de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif	72
4.20	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P'_x de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif	73
4.21	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch P_z de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du massif	73
4.22	Courbes d'isodensité de l'état de Bloch $D_{\Gamma_{12}}$ de conduction en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ du Ge massif	73
5.1	Définition du système de coordonnées	81
5.2	Structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_7$	85
5.3	Structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$	87
5.4	Dispersion de la structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ dans la direction [111] du GaAs	88
5.5	Dispersion de la structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ dans la direction [110] du GaAs	89
B.1	Définition du système de coordonnées	95

Liste des tableaux

1.1	Table de caractères et fonctions de base du groupe T_d	17
1.2	Hamiltonien des liaisons fortes exprimé dans la base sp^3	18
1.3	Paramètres du modèle sp^3 (en eV) des matériaux C, Si, Ge, GaAs et ZnSe	19
2.1	Constante diélectrique de semiconducteurs massifs	32
3.1	Parties radiales des orbitales de Slater du galium (Ga) et de l'arsenic (As)	47
4.1	Facteurs de forme de quelque semiconducteurs de type IV et III-V (en Rydbergs)	54
4.2	Parties radiales des orbitales de Slater optimisées du galium (Ga) et de l'arsenic (As)	67
4.3	Moments dipolaires au point Γ , calculés par la dérivation de l'Hamiltonien dans l'espace réciproque. TB1 : à partir des fonctions d'onde avec des paramètres d'écrantage optimisés. TB2 : à partir des fonctions d'onde avec des paramètres d'écrantage de Slater atomiques et à partir des calculs LDA	71
5.1	Energies de liaisons et splittings de la structure fine de l'exciton $\Gamma_6 \times \Gamma_8$ obtenus par différentes méthodes théoriques comparés au résultats expérimentaux	87

Bibliographie

- [1] G. Bastard. *Wave Mechanics Applied to Semiconductors Heterostructures*. Les Editions de Physique, Paris, 1988.
- [2] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky. *Electronic Structure and Optical Properties of Solids*. Springer-Verlag, New York, 1988.
- [3] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94 :1498–1524, Jun 1954.
- [4] Kurt A. Mäder and Alex Zunger. Empirical atomic pseudopotentials for alas/gaas superlattices, alloys, and nanostructures. *Phys. Rev. B*, 50 :17393–17405, Dec 1994.
- [5] Jean-Marc Jancu, Reinhard Scholz, Fabio Beltram, and Franco Bassani. Empirical sp³s* tight-binding calculation for cubic semiconductors general : method and material parameters. *Phys. Rev. B*, 57 :6493–6507, Mar 1998.
- [6] Per-Olov Löwdin. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 18(3) :365–375, 1950.
- [7] J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, 36 :57–64, Jul 1930.
- [8] Erich Hückel. Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 70 :204–286, 1931. 10.1007/BF01339530.
- [9] Erich Hückel. Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 72 :310–337, 1931. 10.1007/BF01341953.
- [10] Erich Hückel. Quantentheoretische beiträge zum problem der aromatischen und ungesättigten verbindungen. iii. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 76 :628–648, 1932. 10.1007/BF01341936.
- [11] Erich Hückel. Die freien radikale der organischen chemie. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 83 :632–668, 1933. 10.1007/BF01330865.
- [12] L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, and E. Wigner. Theory of brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, 50 :58–67, Jul 1936.
- [13] W. A. Harrison. *Electronic Structure and Properties of Solids*. Freeman, San Francisco, 1980.
- [14] Peter Y. Yu and Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties*. Springer, 1996.

- [15] D. J. Chadi and M. L. Cohen. Tight-binding calculations of the valence bands of diamond and zincblende crystals. *physica status solidi (b)*, 68(1) :405–419, 1975.
- [16] P. Vogl, Harold P. Hjalmarson, and John D. Dow. A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 44(5) :365 – 378, 1983.
- [17] Yia-Chung Chang and D. E. Aspnes. Theory of dielectric-function anisotropies of (001) GaAs (2×1) surfaces. *Phys. Rev. B*, 41 :12002–12012, Jun 1990.
- [18] G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Fourier expansion for the electronic energy bands in silicon and germanium. *Phys. Rev.*, 160 :649–679, Aug 1967.
- [19] L. C. Lew Yan Voon and L. R. Ram-Mohan. Tight-binding representation of the optical matrix elements : Theory and applications. *Phys. Rev. B*, 47 :15500–15508, Jun 1993.
- [20] Thomas Garm Pedersen, Kjeld Pedersen, and Thomas Brun Kriestensen. Optical matrix elements in tight-binding calculations. *Phys. Rev. B*, 63 :201101, May 2001.
- [21] Timothy B. Boykin and P. Vogl. Dielectric response of molecules in empirical tight-binding theory. *Phys. Rev. B*, 65 :035202, Dec 2001.
- [22] Bradley A. Foreman. Consequences of local gauge symmetry in empirical tight-binding theory. *Phys. Rev. B*, 66 :165212, Oct 2002.
- [23] R. de L. Kronig and W. G. Penney. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 130 :499–513, 1931.
- [24] Y. M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, H. Jaouen, and X. Blase. Onsite matrix elements of the tight-binding hamiltonian of a strained crystal : Application to silicon, germanium, and their alloys. *Phys. Rev. B*, 79 :245201, Jun 2009.
- [25] Mathieu Luisier, Andreas Schenk, Wolfgang Fichtner, and Gerhard Klimeck. Atomistic simulation of nanowires in the $sp^3d^5s^*$ tight-binding formalism : From boundary conditions to strain calculations. *Phys. Rev. B*, 74 :205323, Nov 2006.
- [26] Timothy B. Boykin, Gerhard Klimeck, and Fabiano Oyafuso. Valence band effective-mass expressions in the $sp^3d^5s^*$ empirical tight-binding model applied to a si and ge parametrization. *Phys. Rev. B*, 69 :115201, Mar 2004.
- [27] O. K. Andersen and O. Jepsen. Explicit, first-principles tight-binding theory. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :2571–2574, Dec 1984.
- [28] Emilio Artacho and Félix Ynduráin. Nonparametrized tight-binding method for local and extended defects in homopolar semiconductors. *Phys. Rev. B*, 44 :6169–6187, Sep 1991.
- [29] Ronald E. Cohen, Michael J. Mehl, and Dimitrios A. Papaconstantopoulos. Tight-binding total-energy method for transition and noble metals. *Phys. Rev. B*, 50 :14694–14697, Nov 1994.
- [30] M. Danos and L. C. Maximon. Multipole matrix elements of the translation operator. *Journal of Mathematical Physics*, 6(5) :766–778, 1965.
- [31] N. Metropolis M. Rotenberg, R. Bivins and J. K. Wooten. *The 3-j and 6-j Symbols*. The technology Press, MIT, Cambridge, MA, 1959.

- [32] J. D. Talman. *Special Functions : A Group Theoretic Approach*. Benjamin, New York, 1968.
- [33] James D. Talman. Expression for overlap integrals of slater orbitals. *Phys. Rev. A*, 48 :243–249, Jul 1993.
- [34] A. V. Podolskiy and P. Vogl. Compact expression for the angular dependence of tight-binding hamiltonian matrix elements. *Phys. Rev. B*, 69 :233101, Jun 2004.
- [35] Miguel A. Blanco, M. Flórez, and M. Bermejo. Evaluation of the rotation matrices in the basis of real spherical harmonics. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 419(1-3) :19–27, 1997.
- [36] D. M. Brink and G. R. Satchler. *Angular Momentum*. Clarendon, Oxford, 1962.
- [37] A. N. Varshalovich, D. A. Moskalev and V. K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore, 1988.
- [38] Marvin L. Cohen and T. K. Bergstresser. Band structures and pseudopotential form factors for fourteen semiconductors of the diamond and zinc-blende structures. *Phys. Rev.*, 141 :789–796, Jan 1966.
- [39] J. Chelikowsky, D. J. Chadi, and Marvin L. Cohen. Calculated valence-band densities of states and photoemission spectra of diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B*, 8 :2786–2794, Sep 1973.
- [40] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.
- [41] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, Jan 1991.
- [42] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, Jun 1976.
- [43] Lars Hedin. New method for calculating the one-particle green’s function with application to the electron-gas problem. *Phys. Rev.*, 139 :A796–A823, Aug 1965.
- [44] Mark S. Hybertsen and Steven G. Louie. Electron correlation in semiconductors and insulators : Band gaps and quasiparticle energies. *Phys. Rev. B*, 34 :5390–5413, Oct 1986.
- [45] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham. Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :2415–2418, Jun 1986.
- [46] John Holland. Outline for a logical theory of adaptive systems. *Journal of The Association of Computing Machinery*, 1962.
- [47] Timothy B. Boykin, Mathieu Luisier, Mehdi Salmani-Jelodar, and Gerhard Klimeck. Strain-induced, off-diagonal, same-atom parameters in empirical tight-binding theory suitable for [110] uniaxial strain applied to a silicon parametrization. *Phys. Rev. B*, 81 :125202, Mar 2010.
- [48] Titus Sandu. Optical matrix elements in tight-binding models with overlap. *Phys. Rev. B*, 72 :125105, Sep 2005.
- [49] R. S. Knox. *Solid State Physics*, 5 :25, 1963.

- [50] G. E. Pikus and G. L. Bir. Exchange interaction in excitons in semiconductors. *Sov. Phys. JETP*, 33 :108, 1971.
- [51] G. E. Pikus and G. L. Bir. Exchange interaction in bound excitons in semiconductors. *Sov. Phys. JETP*, 35 :174, 1972.
- [52] U. Rössler and H.-R. Trebin. Exchange and polaron corrections for excitons in the degenerate-band case. *Phys. Rev. B*, 23 :1961–1970, Feb 1981.
- [53] Lucio Claudio Andreani and Franco Bassani. Exchange interaction and polaron effects in quantum-well excitons. *Phys. Rev. B*, 41 :7536–7544, Apr 1990.
- [54] E. L. Ivchenko and G. E. Pikus. *Superlattices and Other Heterostructures Symmetry and Optical Phenomena*. Springer Verlag, Berlin, 1997.
- [55] J. Frenkel. On the transformation of light into heat in solids. i. *Phys. Rev.*, 37 :17–44, Jan 1931.
- [56] Gregory H. Wannier. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.*, 52 :191–197, Aug 1937.
- [57] Ignacio Ema, Rafael López, Guillermo Ramírez, and Jaime Rico. Direct calculation of the coulomb matrix : Slater-type orbitals. *Theoretical Chemistry Accounts : Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 128 :115–125, 2011. 10.1007/s00214-010-0771-1.
- [58] Yusuf Yakar, Ayhan Özmen, and Ülfet Atav. Evaluation of two-center one- and two-electron integrals over slater type orbitals. *Chinese Journal of Chemistry*, 24(5) :603–608, 2006.
- [59] Ayhan Özmen, Asli Karakaş, Ülfet Atav, and Yusuf Yakar. Computation of two-center coulomb integrals over slater-type orbitals using elliptical coordinates. *International Journal of Quantum Chemistry*, 91(1) :13–19, 2003.
- [60] Frank E. Harris. Comment on " computation of two-center coulomb integrals over slater-type orbitals using elliptical coordinates ". *International Journal of Quantum Chemistry*, 93(5) :332–334, 2003.
- [61] Reikichi Nozawa. Bipolar expansion of screened coulomb potentials, helmholtz' solid harmonics, and their addition theorems. *Journal of Mathematical Physics*, 7(10) :1841–1860, 1966.
- [62] L. J. Sham and T. M. Rice. Many-particle derivation of the effective-mass equation for the wannier exciton. *Phys. Rev.*, 144 :708–714, Apr 1966.
- [63] W. Hanke and L. J. Sham. Local-field and excitonic effects in the optical spectrum of a covalent crystal. *Phys. Rev. B*, 12 :4501–4511, Nov 1975.
- [64] W. Hanke. Dielectric theory of elementary excitations in crystals. *Advances in Physics*, 27(2) :287–341, 1978.
- [65] W. Hanke and L. J. Sham. Many-particle effects in the optical excitations of a semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :387–390, Jul 1979.
- [66] W. Hanke and L. J. Sham. Many-particle effects in the optical spectrum of a semiconductor. *Phys. Rev. B*, 21 :4656–4673, May 1980.
- [67] G. Strinati. Dynamical shift and broadening of core excitons in semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :1519–1522, Nov 1982.

- [68] G. Strinati. Effects of dynamical screening on resonances at inner-shell thresholds in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 29 :5718–5726, May 1984.
- [69] Michael Rohlfing and Steven G. Louie. Electron-hole excitations and optical spectra from first principles. *Phys. Rev. B*, 62 :4927–4944, Aug 2000.
- [70] Lorin X. Benedict, Eric L. Shirley, and Robert B. Bohn. Optical absorption of insulators and the electron-hole interaction : An *Ab Initio* calculation. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4514–4517, May 1998.
- [71] Huaxiang Fu, Lin-Wang Wang, and Alex Zunger. Excitonic exchange splitting in bulk semiconductors. *Phys. Rev. B*, 59 :5568–5574, Feb 1999.
- [72] Michael Rohlfing and Steven G. Louie. Electron-hole excitations in semiconductors and insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :2312–2315, Sep 1998.
- [73] W. Ekaradt, K. Löscher, and D. Bimberg. Determination of the analytical and the nonanalytical part of the exchange interaction of inp and gaas from polariton spectra in intermediate magnetic fields. *Phys. Rev. B*, 20 :3303–3314, Oct 1979.
- [74] Giovanna Panzarini, Lucio Claudio Andreani, A. Armitage, D. Baxter, M. S. Skolnick, V. N. Astratov, J. S. Roberts, Alexey V. Kavokin, Maria R. Vladimirova, and M. A. Kaliteevski. Exciton-light coupling in single and coupled semiconductor microcavities : Polariton dispersion and polarization splitting. *Phys. Rev. B*, 59 :5082–5089, Feb 1999.
- [75] Giovanna Panzarini and Lucio Claudio Andreani. Quantum theory of exciton polaritons in cylindrical semiconductor microcavities. *Phys. Rev. B*, 60 :16799–16806, Dec 1999.
- [76] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and Al L. Efros. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nat Mater*, 10(12) :936–941, Dec 2011.
- [77] Alex Zunger, Stephan Lany, and Hannes Raebiger. The quest for dilute ferromagnetism in semiconductors : Guides and misguides by theory. *Physics*, 3 :53, Jun 2010.
- [78] Masami Kumagai and Toshihide Takagahara. Excitonic and nonlinear-optical properties of dielectric quantum-well structures. *Phys. Rev. B*, 40 :12359–12381, Dec 1989.
- [79] E. A. Muljarov, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, and Teruya Ishihara. Excitons in self-organized semiconductor/insulator superlattices : Pbi-based perovskite compounds. *Phys. Rev. B*, 51 :14370–14378, May 1995.
- [80] Ruisheng Zheng and Mitsuru Matsuura. Polaronic effects on excitons in quantum wells. *Phys. Rev. B*, 57 :1749–1761, Jan 1998.
- [81] Ruisheng Zheng and Mitsuru Matsuura. Exciton binding energies in polar quantum wells with finite potential barriers. *Phys. Rev. B*, 58 :10769–10777, Oct 1998.
- [82] G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, and L. Esaki. Exciton binding energy in quantum wells. *Phys. Rev. B*, 26 :1974–1979, Aug 1982.

