

# Méthode de calcul de la structure de bandes

*Lorsque les dimensions du composant diminuent, l'ensemble des propriétés physiques du système se discrétisent. Les niveaux d'énergie propres de la structure se quantifient et une connaissance précise de la structure électronique devient indispensable. Ces dernières années de nouvelles méthodes sont apparues liées à des développements théoriques et à l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs. Elles se divisent en deux catégories : les méthodes ab initio, qui reposent entièrement sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique, et les méthodes semi-empiriques dont l'hamiltonien à une particule est paramétré de manière à retrouver les résultats ab initio. Dans ce chapitre, nous décrivons l'ensemble de ces techniques en soulignant leurs avantages et leurs limites.*

## 2.1 Introduction : système d'électrons indépendants

Considérons dans un premier temps un hypothétique système de  $N$  électrons indépendants dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{x}_i), \quad (2.1)$$

où les  $\mathbf{x}_i$  contiennent les coordonnées d'espace et de spin ( $\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i, \xi$ ). Chaque hamiltonien individuel  $h(\mathbf{x}_i)$  est identique et possède les mêmes solutions :

$$h(\mathbf{x}) \varphi_k(\mathbf{x}) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{x}). \quad (2.2)$$

Le vecteur propre  $\psi$  d'une telle configuration résulte du simple produit des états à un électron :

$$\psi = \prod_{k=1}^N \varphi_k(\mathbf{x}_k), \quad (2.3)$$

son énergie étant égale à la somme des valeurs propres correspondantes :

$$E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k. \quad (2.4)$$

En réalité, les électrons ne sont pas indépendants et l'hamiltonien d'un système à  $N$  électrons est donné par (si les noyaux atomiques sont fixes) :

$$H = \sum_{k=1}^N h_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{k'(\neq k)=1}^N v(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_{k'}), \quad (2.5)$$

où les  $h_k$  sont les hamiltoniens mono-électroniques composés de l'énergie cinétique de l'électron  $k$  et de l'énergie potentielle due à l'interaction entre cet électron et les noyaux. Le second terme représente l'interaction répulsive électron-électron :

$$v(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_{k'}) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|}. \quad (2.6)$$

Ce sont bien sûr les termes de (2.6) qui interdisent la factorisation de  $H$  comme dans le cas d'électrons indépendants. La difficulté principale des calculs de structure électronique est liée au fait qu'il est impossible d'obtenir des solutions générales exactes de l'hamiltonien [Eq.(2.5)]. Il est alors nécessaire de recourir à des approximations plus ou moins heureuses suivant les propriétés du système étudié afin de se ramener à un ensemble d'équations mono-électroniques numériquement tractables.

## 2.2 Methodes *ab initio*

### 2.2.1 Equations de Hartree et approximation du champ moyen

Une première solution pour résoudre les problèmes à  $N$  corps fut proposée par HARTREE [87, 88], qui a considéré que chaque électron pouvait être traité séparément comme se déplaçant dans le champ électrostatique moyen dû aux autres électrons. La solution totale du système ( $\Psi_{Har}$ ), établie à partir de la méthode des variations, est alors égale au produit des solutions de l'équation de SCHRÖDINGER mono-électronique de chaque particule  $k$  ( $\varphi_k$ ) :

$$\Psi_{Har}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \varphi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \varphi_2(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{x}_N), \quad (2.7)$$

où les  $\varphi_k(\mathbf{x}_k)$  sont solutions de l'équation de SCHRÖDINGER mono-électronique :

$$\left[ h(\mathbf{x}_k) + \sum_{k' \neq k} \int v(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_{k'}) |\varphi_{k'}(\mathbf{x}_{k'})|^2 d\mathbf{x}_{k'} \right] \varphi_k(\mathbf{x}_k) = \varepsilon_k^H \varphi_k(\mathbf{x}_k). \quad (2.8)$$

Il est plus adapté de rajouter et de retrancher le terme en  $k = k'$  dans l'équation(2.8), ce qui donne :

$$\left[ h(\mathbf{x}) + V_H(\mathbf{x}) - \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\varphi_k(\mathbf{x}')|^2 d\mathbf{x}' \right] \varphi_k(\mathbf{x}) = \varepsilon_k^H \varphi_k(\mathbf{x}), \quad (2.9)$$

$$V_H(\mathbf{x}) = \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{x}') d\mathbf{x}', \quad (2.10)$$

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{k'} n_{k'} |\varphi_{k'}(\mathbf{x})|^2, \quad (2.11)$$

où  $n(\mathbf{x})$  est la densité électronique,  $n_k$  sont les nombres d'occupation des états (0 pour les états vides, 1 pour les états occupés) et  $V_H$  est ce qu'on appelle habituellement le potentiel de HARTREE résultant de l'énergie potentielle électrostatique "moyenne" d'interaction de l'électron  $k$  avec tous les électrons du système (dont lui-même). Cette approche nécessite la résolution d'autant d'équations mono-électroniques que de particules dans le système. Le potentiel d'une équation dépendant des solutions des autres équations, la difficulté de ce calcul réside dans l'auto-cohérence ("self-consistency" en anglais). L'idée est d'arriver de façon itérative à des solutions approchées, en partant de solutions d'essais ( $\varphi_1^0(x_1), \dots, \varphi_N^0(x_N)$ ). En posant  $V(\mathbf{x}) = V_H(\mathbf{x}) - \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\varphi_k(\mathbf{x}')|^2 d\mathbf{x}'$ , on a :

$$\begin{array}{ccccccc} \varphi_1^0 & & \varphi_1^1 & & \varphi_1^2 & & \varphi_1^i \\ \vdots & \rightarrow V^1 \text{ résolution} & \vdots & \rightarrow V^1 \text{ résolution} & \vdots & \rightarrow V^2 \dots & \vdots & \rightarrow V^i \\ \varphi_N^0 & & \varphi_N^1 & & \varphi_N^2 & & \varphi_N^i \end{array} \quad (2.12)$$

Cette méthode étant parfois trop violente, une alternative plus souple est de pondérer le nouveau potentiel  $V_H^i$  avec le précédent  $V_H^{i-1}$ . L'auto-cohérence est atteinte lorsque la densité de charge totale n'évolue plus d'une itération à l'autre. L'application des équations de HARTREE aux

atomes isolés est assez réaliste, mais s'avère peu productive pour la description des solides.

## 2.2.2 Equations de Hartree-Fock

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les équations de HARTREE peuvent être obtenues en choisissant comme fonction d'essai du problème à  $N$  corps un produit de  $N$  fonctions mono-électroniques. Le problème principal de cette approche est que la fonction d'onde n'est pas antisymétrisée, comme doivent l'être toutes les particules fermioniques<sup>1</sup>. Une amélioration de la méthode de HARTREE, développée par SLATER et FOCK en 1930, consiste donc à prendre comme fonction d'essai une fonction satisfaisant déjà au principe de symétrisation. On parle alors d'approximation de HARTREE-FOCK. Dans ce contexte, la fonction d'essai, également basée sur des fonctions mono-électroniques, est donnée par un déterminant de SLATER :

$$\Psi_{AS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \cdots & \varphi_1(x_N) \\ \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_2(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(x_1) & \cdots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (2.13)$$

L'application de la méthode variationnelle (ajustement des fonctions mono-électroniques de manière à minimiser l'énergie totale du système) à la fonction  $\Psi_{AS}$  donne un nouvel ensemble d'équations à une particule :

$$[h(\mathbf{x}) + V_H(\mathbf{x})] \varphi_k(\mathbf{x}) + \int \Sigma_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \varphi_k(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' = \varepsilon_k^{HF} \varphi_k(\mathbf{x}), \quad (2.14)$$

$\Sigma_{\mathbf{x}}$  correspondant à un potentiel d'échange (non local) :

$$\Sigma_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sum_l n_l \varphi_l(\mathbf{x}) \varphi_l^*(\mathbf{x}'), \quad (2.15)$$

où  $n_l$  est l'occupation de l'état  $\varphi_l$  (0 ou 1). Ce terme est sans équivalent classique. Le caractère antisymétrique de la fonction d'essai par rapport à la permutation de deux particules interdit aux deux électrons de se trouver au même endroit au même instant.  $V_H$  dans l'équation (2.14) est le potentiel de HARTREE défini en (2.9). La procédure de HARTREE-FOCK reproduit donc les équations de HARTREE avec des termes correctifs d'échange. Tout comme la méthode de HARTREE, la méthode de HARTREE-FOCK fait intervenir une boucle d'auto-cohérence. La fonction d'essai permet de calculer un potentiel moyen auquel sont soumis les électrons. Ce dernier fournit ensuite les nouvelles fonctions d'onde individuelles et ainsi de suite. L'itération s'arrête lorsque la convergence est atteinte, i.e. lorsque l'énergie obtenue reste constante à la précision demandée. La méthode de HARTREE-FOCK permet de traiter les propriétés magnétiques. Son application aux solides covalents donne des bandes d'énergie en général de bonne qualité, mais

<sup>1</sup>En effet, l'indiscernabilité en mécanique quantique de deux particules identiques (même masse, charge électrique et spin), conduit au principe de PAULI qui stipule que la solution physique d'un système à plusieurs particules fermioniques est antisymétrique par permutation de deux particules quelconques [89].

surestime largement la largeur de la bande interdite. Ceci est principalement dû aux effets de corrélation dont l'importance est discutée dans la paragraphe suivant.

### 2.2.3 Fonctionnelle de la densité

Les problèmes rencontrés dans la méthode de HARTREE-FOCK proviennent des effets de corrélation. Les mouvements des électrons ne sont pas corrélés, puisque le potentiel vu par chaque électron est calculé comme une valeur moyenne sur les fonctions d'onde des autres électrons. Une étape importante vers le traitement de ces effets a été effectuée grâce aux méthodes de la fonctionnelle de la densité. L'idée de base est de remplacer le terme d'échange, complexe et non-local, de la méthode de HARTREE-FOCK par une approximation de densité moyenne, calculée localement comme si le système était un gaz parfait d'électrons.

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [90]. Elle dérive notamment du fait que deux potentiels extérieurs  $V_{ext}$  et  $V'_{ext}$  qui diffèrent de plus d'une constante ne peuvent donner la même densité d'électrons  $n(\mathbf{r})$ . Il existe donc une relation de bijection entre  $V_{ext}$  et  $n(\mathbf{r})$  qui confère à  $n(\mathbf{r})$  la faculté de complètement déterminer les propriétés de l'état fondamental du système. Il s'agit d'une reformulation de l'équation de SCHRÖDINGER pour le problème de  $N$  fermions en interaction qui offre en principe la solution exacte de l'état fondamental, moyennant la connaissance de la fonctionnelle de la densité électronique  $F[n(\mathbf{r})]$  du système :

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.16)$$

où  $F[n(\mathbf{r})]$  comprend l'énergie cinétique ( $T_0[n(\mathbf{r})]$ ) et le potentiel d'interaction électron-électron. Toutes les propriétés du système peuvent être obtenues à partir de la connaissance de cette fonctionnelle qui est minimale pour la densité de l'état fondamental. Bien qu'exacte cette écriture ne nous permet pas d'applications réelles puisque  $F[n(\mathbf{r})]$  reste à déterminer. La démarche de Kohn et Sham [91] fut alors de relier le système de  $N$  électrons interagissants à un système fictif qui néglige ces interactions mais qui conduise à la même densité électronique  $n(\mathbf{r})$  :

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= T_0[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \\ &= T_0[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) \left( V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (2.17)$$

où  $V_H$  représente à nouveau l'énergie potentielle de HARTREE, c'est-à-dire le potentiel coulombien classique obéissant à l'équation de POISSON ( $\Delta V_H + 4\pi e^2 n(\mathbf{r}) = 0$ ),  $V_{ext}$  est le potentiel extérieur dû aux noyaux tandis que  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  est la partie d'échange-corrélation qui contient toutes les contributions à  $N$  corps de l'énergie totale. L'équation (2.17) est exacte et à la base de toutes les méthodes dérivées de la fonctionnelle de densité.

La solution d'un tel système est immédiate : la fonction d'onde multi-électronique est simple-

ment un produit antisymétrisé de fonctions d'onde mono-électroniques  $\varphi_k$  obéissant à l'ensemble d'équations de SCHRÖDINGER :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] \varphi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

où le potentiel extérieur de KOHN-SHAM  $V(\mathbf{r})$  renferme le terme d'échange-corrélation  $V_{xc}(\mathbf{r})$  à déterminer :

$$V(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

et où l'on a posé  $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$ .

La densité de charges est donnée par la relation usuelle :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\varphi_k(\mathbf{r})|^2. \quad (2.20)$$

En réalité, l'équation(2.18) donne un ensemble d'équations à un corps appelées équations de KOHN-SHAM [91], couplées et non-linéaires car le potentiel  $V(\mathbf{r})$  dépend aussi de la densité. Ces équations doivent être résolues par une méthode auto-cohérente.

Jusqu'à présent la formulation que nous venons de donner est exacte. Le terme d'échange-corrélation qui est la partie inconnue de l'hamiltonien a été repoussé dans le terme  $V_{xc}(\mathbf{r})$ . La seule approximation portera donc sur ce terme, qui ne peut être connu exactement. L'approximation la plus courante est celle de la densité locale (LDA pour "Local Density Approximation") qui consiste à écrire :

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.21)$$

où  $\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz de densité uniforme  $n(\mathbf{r})$ . Cette énergie d'échange-corrélation est souvent estimée à l'aide de calculs de type Monte-Carlo quantique. La fonctionnelle d'échange-corrélation est dans ce cas uniquement fonction de la densité au point  $\mathbf{r}$  (d'où la désignation "densité locale"). L'approximation LDA caractérise en général correctement les propriétés structurales des molécules et des solides covalents. Les énergies d'excitations sont en revanche mal restituées par cette approche. Par exemple, la largeur de la bande interdite des isolants et semiconducteurs est largement sous-estimée. Elle est égale à 0.6 eV pour le silicium au lieu de 1.2 eV expérimentalement. L'origine de ces erreurs provient de la discontinuité que subit le potentiel d'échange-corrélation au passage du gap du matériau (c'est-à-dire quand on ajoute un électron au solide). Ce phénomène, qui traduit un comportement extrêmement non local du potentiel d'échange-corrélation<sup>2</sup>, laisse apparaître les limites d'une approximation type LDA.

---

<sup>2</sup>Lorsqu'un électron est ajouté au solide, le potentiel d'échange-corrélation varie dans tout le système.

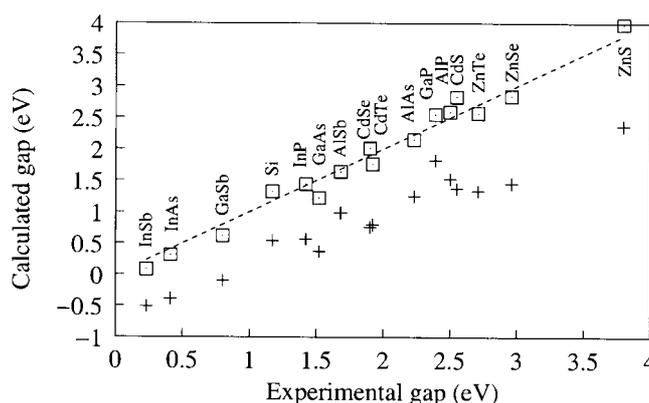


FIG. 2.1: *Gap calculés en LDA (+) et en GW (carré) en fonction des gaps expérimentaux. Les résultats concernant les semiconducteurs II-VI proviennent de la référence [92] et les autres de [93].*

## 2.2.4 Approximation GW

Dans le cas d'isolants et de semiconducteurs massifs, il faut avoir recours à une méthode plus sophistiquée permettant d'améliorer les résultats des théories de la fonctionnelle de la densité en évaluant l'opérateur de self-énergie électronique  $\Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \varepsilon)$  qui contient l'ensemble des effets d'échange et de corrélation. La difficulté réside dans la détermination de l'opérateur self-énergie qui peut être estimé en utilisant l'approximation GW. Cette dernière consiste à prendre le premier ordre en théorie des perturbations de l'opérateur  $\Sigma(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \varepsilon)$  en fonction de l'interaction dynamique écrantée  $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  entre les électrons :

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \int \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'', \quad (2.22)$$

où  $\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega)$  est la fonction diélectrique inverse à la pulsation  $\omega$ . En pratique, la méthode la plus employée pour traiter un système dans l'approximation GW est de calculer les énergies en LDA, puis de corriger ces énergies en traitant la différence entre la self-énergie et le potentiel d'échange et de corrélation en perturbation au premier ordre. Les résultats obtenus dans l'approximation GW pour les solides covalents ou ioniques sont en général de très bonne qualité en ce qui concerne la largeur de bande interdite et la structure de bande dans son ensemble (figure (2.1)).

## 2.2.5 Méthodes numériques

L'ensemble des théories décrites précédemment calculent la structure électronique des matériaux dont les électrons peuvent se répartir en deux catégories : les orbitales de coeur et les orbitales de valence. Il existe différentes techniques pour supprimer les problèmes numériques liés aux comportements antagonistes de ces deux types d'orbitales.

## Pseudopotentiels

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de coeur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. En réalité, les états de coeur dans un solide ou une molécule sont très proches de ceux des atomes libres : ils sont extrêmement ramassés autour du noyau et leurs intercorrélations sont très faibles. Par conséquent, il est parfois avantageux de remplacer les électrons de coeur par des potentiels effectifs. En ne traitant explicitement que les électrons de valence, on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés du solide, mais on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. La théorie des pseudopotentiels génère des méthodes permettant d'éliminer les états de coeur des calculs et de concentrer les moyens numériques sur les états de valence qui sont plus simples à décrire. Considérons une équation de SCHRÖDINGER à résoudre de la forme :

$$(T + V) |\varphi\rangle = \varepsilon |\varphi\rangle. \quad (2.23)$$

L'état propre de valence  $|\varphi\rangle$  est orthogonal aux états de coeur  $|c\rangle$  produit par le même potentiel  $V$ . La fonction d'onde  $|\varphi\rangle$  doit donc être fortement oscillante au voisinage du coeur atomique si l'on souhaite que son produit scalaire avec la fonction d'onde  $|c\rangle$ , compacte et regroupée autour de l'atome, soit nul. En pratique, la description dans une base d'ondes planes d'une fonction oscillante est impossible à réaliser (un trop grand nombre d'ondes planes serait nécessaire pour décrire convenablement les oscillations). Cette constatation est à la base de l'approximation du pseudopotentiel qui remplace le potentiel du noyau  $V$  (en  $1/r$ ) écranté par les électrons de coeur, par un pseudopotentiel beaucoup plus "doux"  $V_{ps}$  (qui ne présente pas de divergence). Exprimons tout d'abord l'état de valence sous la forme :

$$|\varphi\rangle = (1 - P) |\psi\rangle, \quad (2.24)$$

où  $P$  est le projecteur sur les états de coeur :

$$P = \sum_c |c\rangle \langle c|. \quad (2.25)$$

$|\varphi\rangle$  est automatiquement orthogonal aux états de coeur et le pseudo-état  $|\psi\rangle$  ne doit pas satisfaire à l'exigence d'orthogonalité. L'équation de SCHRÖDINGER devient :

$$(T + V) (1 - P) |\psi\rangle = \varepsilon (1 - P) |\psi\rangle. \quad (2.26)$$

Parce que les états de coeur  $|c\rangle$  sont des vecteurs propres de l'hamiltonien  $T + V$  associés à l'énergie  $\varepsilon_c$ , l'équation (2.26) peut s'écrire sous la forme :

$$\left[ T + V + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |c\rangle \langle c| \right] |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle. \quad (2.27)$$

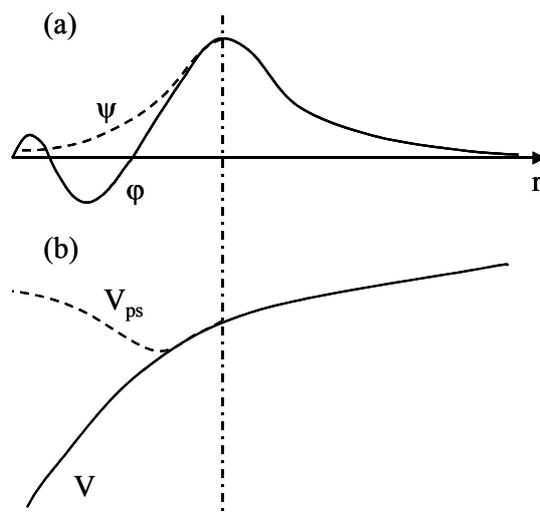


FIG. 2.2: a) Allure générale de la fonction d'onde et de la pseudo-fonction d'onde (trait pointillé). b) Allure générale du potentiel et du pseudopotentiel (trait pointillé).

Le potentiel  $V$  est alors remplacé par le pseudopotentiel suivant :

$$V_{ps} = V + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |c\rangle \langle c|, \quad (2.28)$$

où le nouveau terme a été introduit pour tenir compte des effets des états de coeur sur les fonctions d'onde des électrons de valence. L'équation de SCHRÖDINGER devient :

$$(T + V_{ps}) |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle. \quad (2.29)$$

Les valeurs propres de cette équation restent clairement égales aux énergies des états de valence  $|\varphi\rangle$  (le terme  $\varepsilon - \varepsilon_c$  s'annule pour des valeurs propres associées aux états de coeur).  $V_{ps}$  est un opérateur non-local, dont la définition n'est pas unique (on peut lui ajouter n'importe quelle combinaison linéaire d'orbitales de coeur sans changer les valeurs propres). Cette propriété permet d'optimiser le pseudopotentiel de manière à rendre les pseudo-fonctions  $|\psi\rangle$  aussi monotones que possible (voir figure(2.2)). Les pseudopotentiels sont souvent obtenus par des calculs *ab initio* et sont ajustés de manière à être applicables à des systèmes variés (critère de transférabilité).

## Bases

La résolution des équations mono-électroniques en *ab initio* repose toujours sur le développement des fonctions propres suivant une base. Les bases les plus courantes se divisent en deux catégories : les ondes planes délocalisées et les orbitales atomiques localisées.

De par leur nature, les ondes planes sont particulièrement efficaces pour décrire des systèmes périodiques tels que les cristaux. Le théorème de Bloch montre qu'une fonction d'onde se dé-

compose naturellement sur une base d'ondes planes de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  :

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.30)$$

où  $\mathbf{G}$  est un vecteur du réseau réciproque. La base d'ondes planes est complète (peut décrire tous les états) mais infinie. Cependant, les coefficients sont plus importants pour les ondes planes d'énergie cinétique faible. On peut donc tronquer le développement et ne prendre en compte que les ondes planes dont l'énergie cinétique  $\frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{2m}$  est inférieure à une certaine énergie (on parle de "cutoff"). Notons que l'utilisation des ondes planes est en général couplée à une description des atomes en pseudopotentiels qui ne conserve que les orbitales délocalisées.

Les bases d'orbitales localisées sont elles plus particulièrement utilisées pour décrire les systèmes finis comme les molécules. Les fonctions propres sont écrites comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA, qui devient en anglais LCAO pour "Linear Combination of Atomic Orbitals") :

$$\varphi = \sum_{i,\alpha} c_{i\alpha} \phi_{i\alpha}, \quad (2.31)$$

où  $\phi_{i\alpha}$  est la  $\alpha$ -ième orbitale de l'atome  $i$ . En pratique, la base est tronquée. Les énergies propres sont alors données par l'équation séculaire :

$$\det(H - ES) = 0, \quad (2.32)$$

où  $H$  est la matrice de l'hamiltonien exprimé dans la base atomique réduite et  $S$  est la matrice de recouvrements :

$$S_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i\alpha} | \phi_{j\beta} \rangle. \quad (2.33)$$

## 2.3 Méthodes semi-empiriques

Nous avons décrit dans le paragraphe précédent le développement considérable de méthodes *ab initio* basées sur les premiers principes de la mécanique quantique dans lesquelles aucun paramètre d'ajustement n'était utilisé. En dépit des résultats obtenus et malgré l'élégance de ces approches, il est nécessaire de constamment passer d'une méthode à l'autre en fonction du matériau traité et des propriétés que l'on souhaite étudier. Un autre inconvénient réside dans la complexité de mise en oeuvre de ces théories dont la première conséquence se traduit par un besoin boulimique de puissance numérique. Aussi leur utilisation se restreint à la description de systèmes de très petites dimensions ( $\approx 100$  atomes) et n'est pas appropriée à l'étude des cellules mésoscopiques que sont les puits quantiques ou les transistors. Les méthodes semi-empiriques (contenant des paramètres ajustés à partir de calculs *ab initio* ou de données expérimentales) semblent au contraire toutes indiquées pour ce genre d'études, car elles permettent d'obtenir des descriptions simples, pédagogiques et performantes de problèmes complexes.

### 2.3.1 Pseudopotentiels empiriques

Il s'agit d'une approche dérivée de la méthode des pseudopotentiels décrite précédemment, mais dans laquelle les pseudopotentiels sont supposés locaux pouvant s'écrire comme des sommes de contributions atomiques :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{j,\alpha} v_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}_\alpha), \quad (2.34)$$

où  $j$  somme sur les mailles positionnées en  $\mathbf{R}_j$ , et  $\alpha$  indexe les atomes situés en  $\mathbf{r}_\alpha$  dans la maille. Les éléments de la matrice  $V$  entre deux ondes planes s'expriment de la façon suivante :

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_\alpha} \int v_{\alpha}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2.35)$$

où  $\Omega$  est le volume de la cellule unité. Supposons que plusieurs atomes de la maille soient identiques. La somme sur  $\alpha$  peut se décomposer en une somme sur des groupes  $\beta$  d'atomes identiques dont la position est spécifiée par un second index  $\gamma$  ( $\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r}_{\gamma\beta}$ ). Notant  $n$  le nombre d'atomes dans une maille unitaire, on obtient :

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \sum_{\beta} S_{\beta}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) v_{\beta}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}), \quad (2.36)$$

où  $S_{\beta}$  et  $v_{\beta}$  sont respectivement les facteurs de structure et de forme des espèces atomiques correspondantes définis par :

$$S_{\beta}(\mathbf{G}) = \frac{1}{n} \sum_{\gamma} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{\gamma\beta}}, \quad (2.37)$$

et

$$v_{\beta}(\mathbf{G}) = \frac{n}{\Omega} \int v_{\beta}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.38)$$

Si  $v_{\beta}(\mathbf{r})$  sont des potentiels *lisses*, leur transformée  $v_{\beta}(\mathbf{G})$  diminuera rapidement avec  $|G|$  de telle sorte qu'une bonne approximation est de tronquer leur calcul à une valeur maximale  $G_c$ . Par exemple, la structure de bande de semiconducteurs tétravalents comme le silicium peut être assez bien reproduite en utilisant seulement les trois plus basses composantes de FOURIER  $v(|\mathbf{G}|)$  du pseudopotentiel atomique [94]. Il y a en conséquence deux valeurs limites pour  $|\mathbf{G}|$  : la première,  $G_M$ , limite le nombre d'ondes planes considérées ( $\approx 50$ ) et donc la taille de la matrice de l'hamiltonien, tandis que la seconde,  $G_c$ , limite le nombre de composantes de FOURIER des facteurs de forme.

En pratique, la méthode des pseudopotentiels empiriques gère les facteurs de forme  $v_{\beta}(\mathbf{G})$  comme des paramètres et les ajuste de manière à obtenir des structures de bande satisfaisantes. L'utilisation d'un pseudopotentiel empirique n'est pas pleinement justifiée puisque d'après l'équation (2.27) des opérateurs de projection devraient intervenir. Cette approche offre néanmoins une excellente description des structures de bandes de matériaux massifs dans toute la première zone de Brillouin et peut décrire des systèmes contenant jusqu'à 2000 atomes.

### 2.3.2 Liaisons fortes

L'approximation des liaisons fortes est une méthode variationnelle dont la fonction d'essai est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) [95] :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^m c_{i,\alpha} \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (2.39)$$

où  $\phi_{i,\alpha}$  est l'orbitale  $\alpha$  de l'atome  $i$  en position  $\mathbf{R}_i$ . Cette méthode, en principe exacte si l'on considère une infinité d'orbitales par atome, permet de trouver à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales d'atomes isolés (solutions de l'équation de SCHRÖDINGER des atomes isolés), la solution de l'équation de SCHRÖDINGER du solide ou de la molécule par l'ajustement des coefficients de chaque orbitale  $c_{i,\alpha}$ . Généralement, la base d'orbitales atomiques utilisée est minimale, c'est-à-dire réduite aux orbitales de valence de l'atome isolé. Par exemple, pour le silicium on utilise les orbitales  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$  et pour l'hydrogène  $1s$ . L'équation aux valeurs propres de SCHRÖDINGER se met sous la forme matricielle suivante :

$$H\Psi = \varepsilon S\Psi, \quad (2.40)$$

où  $\Psi$  est le vecteur des  $n = N \times m$  coefficients  $c_{i\alpha}$ .  $H$  est la matrice  $n \times n$  de l'hamiltonien. Cette dernière contient deux types de termes :

- les termes diagonaux ou intra-atomiques  $H_{i\alpha,i\alpha} = \langle \phi_{i,\alpha} | H | \phi_{i,\alpha} \rangle$ , qui décrivent l'énergie de l'orbitale  $\alpha$  de l'atome  $i$  dans le système.

- les termes inter-atomiques  $H_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i,\alpha} | H | \phi_{j,\beta} \rangle$  qui sont les "intégrales de saut" c'est-à-dire qu'ils décrivent l'interaction entre deux orbitales d'atomes différents. Les orbitales étant localisées, les termes  $H_{i\alpha,j\beta}$  diminuent rapidement avec la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ . En conséquence, seuls les termes entre premiers, seconds voire mais c'est plus rare troisièmes voisins sont conservés.

Enfin dans l'équation (2.40)  $S$  est la matrice de recouvrement :

$$S_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i,\alpha} | \phi_{j,\beta} \rangle. \quad (2.41)$$

L'équation (2.40) représente un système de  $n$  équations à  $n$  inconnues qui n'accepte de solutions non triviales (tous les coefficients  $c_{i,\alpha} = 0$ ) que si l'opérateur linéaire  $H$  qui à une fonction  $\Psi$  associe la fonction  $\varepsilon S\Psi$  n'est pas bijectif, c'est-à-dire si :

$$\det |H - \varepsilon S| = 0. \quad (2.42)$$

L'équation (2.42) fournit les énergies propres du système. L'approximation des liaisons fortes consiste à négliger les recouvrements entre orbitales :

$$\langle \phi_{i,\alpha} | \phi_{j,\beta} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\alpha,\beta}. \quad (2.43)$$

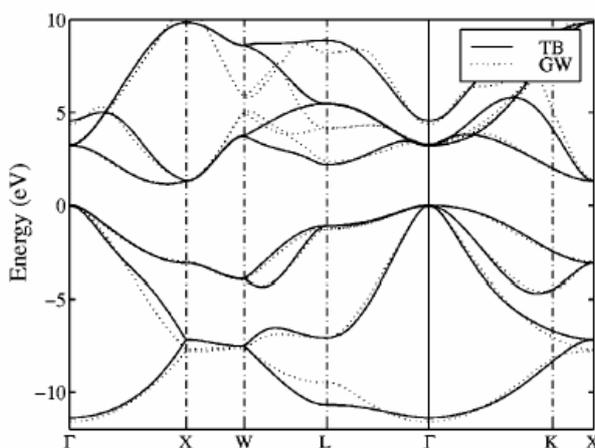


FIG. 2.3: Structures de bande du silicium calculées en théorie des liaisons fortes [99] et en GW [100].

La principale qualité de la méthode est sa simplicité. Avec quelques paramètres, on peut décrire la structure électronique de solides ou molécules très complexes. De plus, son application n'est pas limitée à de très petits systèmes comme en calculs *ab initio*. Par exemple, des études ont été réalisées sur des clusters de silicium de plus de 100000 atomes. D'autre part, sa simplicité permet une interprétation plus facile des résultats.

L'autre qualité est la diversité de problèmes physiques que les liaisons fortes permettent de traiter. Il est possible de les utiliser pour des problèmes aussi divers que les molécules organiques [96], les nanotubes [97, 98], les semi-conducteurs [99] (figure (2.3)), les défauts dans semi-conducteurs [101]...

### 2.3.3 L'auto-cohérence en liaisons fortes

La méthode des liaisons fortes peut être rendue auto-cohérente en couplant l'équation de SCHRÖDINGER à celle de POISSON. Ce type d'approche est équivalent à un calcul mené dans l'approximation de HARTREE, dans laquelle l'effet sur l'électron étudié de l'ensemble des électrons du système est pris en compte en considérant un potentiel macroscopique moyen de répulsion. En liaisons fortes les charges sont supposées ponctuelles et localisées sur les sites atomiques. L'équation de SCHRÖDINGER permet, à partir du potentiel extérieur  $V_{ext}$  et du potentiel à l'équilibre  $V_{eq}$  de calculer les charges sur chaque site (module au carré au point  $\mathbf{r}$  de la fonction d'onde). L'expression de la densité électronique  $n(\mathbf{r})$  peut se simplifier en :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\alpha} n_{i,\alpha} |\phi_{i,\alpha}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.44)$$

$n_{i,\alpha}$  étant la population électronique de l'orbitale  $\phi_{i,\alpha}$ . L'équation de POISSON quand à elle fournit à partir des charges un nouveau potentiel (voir figure (2.4)). La modélisation de l'écrantage ( $\equiv$  résolution de l'équation de POISSON) repose sur les intégrales de COULOMB, usuellement

définies par :

$$\begin{aligned} \int |\phi_{i,\alpha}(\mathbf{r})|^2 v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\phi_{j,\beta}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}d\mathbf{r}' &= v_{ij} = \frac{e^2}{R_{ij}} \text{ si } i \neq j, \\ &= U_i^{at} \text{ si } i = j, \end{aligned} \quad (2.45)$$

où  $U_i^{at}$  est l'énergie intra-atomique de COULOMB, calculée à partir des fonctions d'ondes atomiques, et  $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  représente l'interaction entre un électron en  $\mathbf{r}$  et un autre électron en  $\mathbf{r}'$ . Ce dernier induit une modification de la densité électronique  $\delta n_{\text{ind}}$  qui en retour crée un potentiel  $V_{\text{ind}}$ . Le potentiel total s'exprime alors :

$$W = v + V_{\text{ind}}. \quad (2.46)$$

Nous allons maintenant calculer le potentiel total du système  $W$  en  $\mathbf{r}$  créé par une charge test en  $\mathbf{r}'$  :

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \delta n_{\text{ind}}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'', \quad (2.47)$$

où  $\delta n_{\text{ind}}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')$  définit la modification des charges en  $\mathbf{r}''$  due à la charge test introduit en  $\mathbf{r}'$ . Dans le formalisme des liaisons fortes, la charge test est nécessairement localisée sur un atome  $j$ , c'est-à-dire distribuée selon  $|\phi_{j,\alpha}(\mathbf{r})|^2$ . Multipliant l'équation (2.47) par cette distribution et intégrant sur  $\mathbf{r}'$ , nous obtenons :

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) = v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) + \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \delta n_{\text{ind}}(\mathbf{r}'', \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}''. \quad (2.48)$$

Nous développons ensuite  $\delta n_{\text{ind}}(\mathbf{r}'', \mathbf{R}_j)$  sur chaque orbitale au carré comme décrit dans l'équation (2.44) pour écrire :

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) = v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) + \sum_k v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_k) \delta n_k(\mathbf{R}_j). \quad (2.49)$$

l'étape finale consiste à multiplier (2.49) par  $|\phi_{i,\alpha}(\mathbf{r})|^2$  et à intégrer sur  $\mathbf{r}$ . Le potentiel total est ainsi discrétisé sur chaque atome  $i, j$  :

$$W_{ij} = v_{ij} + \sum_k v_{ik} \delta n_{kj}. \quad (2.50)$$

La boucle auto-cohérente prend fin lorsque la convergence est atteinte, c'est-à-dire lorsque le potentiel total et les charges ne fluctuent plus (ou presque) d'une itération à une autre.

### 2.3.4 Masse effective et théorie $\mathbf{k}, \mathbf{p}$

Le concept de la masse effective près d'un extrémum de bande est très efficace pour décrire les hétérostructures et les nanostructures lorsqu'elles ne sont pas dans un état hors-équilibre trop prononcé. Cette approche est directement obtenue via la méthode  $\mathbf{k}, \mathbf{p}$  que nous présentons

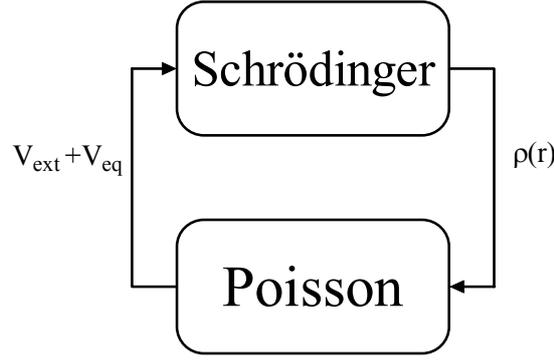


FIG. 2.4: Boucle d'auto-cohérence SCHRÖDINGER-POISSON.

ci-après.

La méthode  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  permet de reproduire les principales bandes d'un matériau massif cristallin au voisinage d'un point  $\mathbf{k}_0$  situé dans la première zone de BRILLOUIN [102]. Elle consiste à résoudre l'équation de SCHRÖDINGER avec une fonction de BLOCH et à supposer connues les solutions aux extrema de bandes :

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_e} + V \right\} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.51)$$

L'opérateur quantité de mouvement étant défini par :  $\mathbf{p}[\psi] = -i\hbar \overrightarrow{\text{grad}}[\psi]$ , l'équation (2.51) peut se réécrire sous la forme :

$$\left\{ \frac{(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2}{2m_e} + V \right\} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

Afin de résoudre (2.52), nous pouvons développer la partie périodique inconnue  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  sur la base des solutions correspondantes à un point  $\mathbf{k}_0$  donné, que nous noterons  $u_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$  :

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n c_n(\mathbf{k}) u_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}). \quad (2.53)$$

Les solutions associées à l'équation (2.53) sont les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de terme général :

$$A_{n,n'}(\mathbf{k}) = \langle u_{n,\mathbf{k}_0} | \frac{(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2}{2m_e} | u_{n',\mathbf{k}_0} \rangle. \quad (2.54)$$

Nous utilisons maintenant le fait que  $u_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$  soit une fonction propre de l'équation (2.52) pour  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ , avec l'énergie  $\varepsilon_n(\mathbf{k}_0)$ . Une forme plus simple de l'équation (2.54) est alors :

$$A_{n,n'}(\mathbf{k}) = \left\{ \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_e} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 \right\} \delta_{n,n'} + \frac{\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{m_e} \mathbf{p}_{nn'}(\mathbf{k}_0), \quad (2.55)$$

avec :

$$\mathbf{p}_{n,n'}(\mathbf{k}_0) = \langle u_{n,\mathbf{k}_0} | \mathbf{p} | u_{n',\mathbf{k}_0} \rangle. \quad (2.56)$$

La diagonalisation de la matrice  $A(\mathbf{k})$  donnée par l'équation (2.55) peut fournir la structure de bande exacte. Cependant, l'intérêt de cette méthode est qu'elle constitue un point de départ "inné" pour un développement en perturbations. Illustrons cette disposition à travers le cas d'un extrémum simple non-dégénéré. Considérons une bande d'énergie  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  présentant un extrémum en  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  et étudions son évolution pour des valeurs du vecteur d'onde proches de  $\mathbf{k}_0$ . Le dernier terme de (2.55) peut être alors envisagé comme une perturbation, nous permettant ainsi de calculer la différence  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_n(\mathbf{k}_0)$  par une théorie de second ordre appliquée à la matrice  $A(\mathbf{k})$ . Nous obtenons<sup>3</sup> :

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_e} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 + \frac{\hbar^2}{m_e^2} \sum_{n' \neq n} \frac{[(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{p}_{nn'}][(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{p}_{n'n}]}{\varepsilon_n(\mathbf{k}_0) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}_0)}, \quad (2.57)$$

qui représente le développement au second ordre en  $\mathbf{k}_0$  conduisant à la définition des masses effectives. Le dernier terme de l'équation (2.57) est un tenseur. En notant  $\alpha$  son principal axe, on obtient l'expression générale des masses effectives  $m_\alpha^*$  :

$$\frac{m_e}{m_\alpha^*} = 1 + \frac{2}{m_e} \sum_{n' \neq n} \frac{|(p_\alpha)_{nn'}|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{k}_0) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}_0)}. \quad (2.58)$$

Ceci montre qu'en présence de deux bandes interagissantes, la plus élevée en énergie possède une masse effective positive alors que l'opposé est vrai pour la seconde.

L'approximation de la masse effective est souvent appliquée aux semi-conducteurs pour décrire le voisinage du minimum de bande de conduction. Dans cette approximation, la bande de conduction est parabolique ( $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m_e^*)$ , où la masse effective  $m_e^*$  est mesurée expérimentalement). Dans les hétérostructures et nanostructures de semiconducteur, la méthode  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  substitue au réseau atomique un milieu continu caractérisé par des potentiels de confinements pour les électrons et pour les trous. Par exemple, l'approximation de la masse effective pour la bande de conduction d'un nanocristal homogène donne un résultat bien connu : chaque fonction propre  $\psi_i(\mathbf{r})$  de  $H$  est le produit de la fonction de BLOCH qui varie rapidement (typiquement sur des distances inter-atomiques) par une fonction enveloppe  $\phi_i(\mathbf{r})$  lentement variable. Celle-ci est solution d'une équation de SCHRÖDINGER pour une particule de masse effective  $m_e^*$  dans un potentiel de confinement  $V(\mathbf{r})$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta \phi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.59)$$

$V(\mathbf{r}) = 0$  à l'intérieur et  $V(\mathbf{r}) = V_0$  à l'extérieur du nanocristal. En général, la limite  $V_0 = +\infty$  est considérée. La durée du calcul est donc indépendante du nombre d'atomes  $N$  et de la taille du système. C'est là un atout majeur de la méthode  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ , qui a largement contribué à la compréhension des nanostructures de semiconducteurs. Néanmoins, les modèles  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  prédisent tous des énergies de confinement trop élevées dans les petits nanocristaux de semiconducteurs,

<sup>3</sup>Rappel [89] : La correction de l'énergie fondamentale au second ordre due à une perturbation  $V$  s'écrit :

$$\varepsilon_n^{(2)} = \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n', \mathbf{k}_0} | V | u_{n, \mathbf{k}_0} \rangle|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{k}_0) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}_0)}.$$

parce que leur description du matériau massif est limitée et parce qu'ils ne permettent pas d'appliquer des conditions aux limites réalistes.

