



MASTER PHYSIQUE INFORMATIQUE

**Rapport de stage**

effectué à:

L'Institut Néel du Centre national de la recherche scientifique(CNRS) de Grenoble

du 01 avril au 31 août 2014

par

Alassane NGUER

---

**Étude des réponses  
optiques linéaires et non-linéaires  
des structures hexagonales bidimensionnelles**

---

**Maître de stage:**  
Claudio ATTACCALITE

**Tuteurs universitaires:**  
Eric BOURREAU  
David CASSAGNE



# Table des matières

1	Introduction	2
2	Présentation de la structure d'accueil	2
2.1	Présentation du CNRS . . . . .	2
2.2	Présentation du Néel . . . . .	3
3	Équation de Schrödinger	4
4	Les propriétés électroniques du nitrure de bore hexagonal(h-BN) par la méthode de liaison fortes	5
4.1	Introduction: Nitrure de bore hexagonal . . . . .	5
4.2	Le réseau direct . . . . .	6
4.3	Le réseau réciproque . . . . .	6
4.4	Le théorème de Bloch . . . . .	8
4.5	La méthode des liaisons fortes (Tight-Binding method) . . . . .	8
4.5.1	Application . . . . .	8
4.6	Structure des bandes . . . . .	11
5	Théorie de la fonctionnelle densité (DFT)	13
5.1	Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	13
5.1.1	Premier Théorème de Hohenberg et Kohn . . . . .	13
5.1.2	Deuxième Théorème de Hohenberg et Kohn . . . . .	13
6	Simulation: calcul de la structure des bandes	14
6.1	Les test de convergence des différents paramètres pour le BN . . . . .	14
6.2	simulation sur le SiC, ZnO, BN et GaN . . . . .	16
7	La structure des bandes	17
7.1	La structure de bande de BN . . . . .	17
7.2	La structure de bande de ZnO . . . . .	17
7.3	La structure de bande de SiC . . . . .	17
7.4	La structure de bande de GaN . . . . .	17
8	la densité d'état	19
9	Les propriétés optiques	21
9.1	Polarisation . . . . .	22
9.2	La réponse optique linéaire . . . . .	22
9.3	La réponse optique non-linéaire . . . . .	23
9.3.1	contexte théorique . . . . .	23
9.3.2	Approche à temps réel . . . . .	23
10	Conclusion	24

<b>XI Annexes</b>	26
XI.1 calcul de la structure des bandes de h-BN par la méthode des liaisons fortes . . .	27
XI.2 Calcul de la densité d'état . . . . .	29
XI.3 Exemple d'un fichier d'entrée de quantum Espresso . . . . .	30
<b>Bibliographies</b>	31

## Résumé

Ce rapport tente de présenter la réponse linéaire et non-linéaire pour des semi-conducteurs pour les systèmes hexagonaux bidimensionnels(2D). D'abord nous faisons le test de convergence des différents paramètres nécessaires pour le bon déroulement des calculs. Ensuite nous déterminons les propriétés électroniques(structures des bandes, densité d'état) de nos solides. Enfin nous calculons les propriétés optiques.



## Remerciements

Je remercie très sincèrement mon maître de stage, Claudio ATTACCALITE, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet, pour avoir su m'encadrer avec efficacité, pour les longues discussions. . .

Je remercie également tous les membres du département Théorie de la matière condensée(TMC), pour leur accueil et l'aide qu'ils ont pu m'apporter, spécialement Valerio OLEVANO, pour sa disponibilité lorsque mon tuteur n'était pas présent.

Je tiens également à remercier Monsieur Eric BOURREAU, mon tuteurs universitaire, pour sa disponibilité et son aide qu'il m'a accordé.

Je remercie finalement mon cousin Papa Mamadou DIEYE pour son aide à la relecture de ce rapport et tous ceux qui ont participé de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.





# 1 Introduction

Les propriétés optiques pour les cristaux semi-conducteurs à deux dimensions ont été l'objet d'une recherche intense durant ces dernières années. Les effets non-linéaires en optique sont à l'origine de plusieurs applications : télécommunications, traitement d'images et d'informations, équipement laser pour la médecine télévision haute définition ...

Grâce à des calculs ab-initio la connaissance des propriétés optiques linéaires pour les cristaux semi-conducteurs 2D a connu des progrès significatifs dans le cadre de l'interprétation des résultats expérimentaux et l'envisagement des applications possibles. L'étude des interactions électron-trou est fondamentale pour connaître les caractéristiques excitoniques.

Contrairement au cas de la réponse optique linéaire, les calculs pour la réponse optique non-linéaire reste encore un défi avec quelques exceptions [6, 7, 8]. Une très grande partie des méthodes de calculs utilisent le rapprochement de particules indépendantes(IPA) qui ne marche pas avec certains systèmes ou les excitons sont fortement liés.

L'un des principaux obstacles causé par l'interaction électron-trou pour les calculs de la réponse optique non linéaire vient du fait de la complexité de l'expression de la susceptibilité non linéaire corrélé au niveau de la structure électronique. Par exemple, dans la théorie des perturbations à plusieurs corps, les schémas qui entrent dans le calcul des deuxièmes et troisièmes ordres de la susceptibilité sont si complexes que leur mise en œuvre devient très difficile. Même pour les cas simple, en fonction du temps de la théorie fonctionnelle de densité, les équations de la réponse optique du second ordre ont été résolues que pour des approximations particulières pour la corrélation fonctionnelle.

Nous allons déterminer les propriétés optiques non-linéaires sans passer par les méthodes classiques. C'est une méthode qui évite le calcul direct des susceptibilités optiques non linéaires. Nous utilisons à la place une approche en temps réel. Dans une telle approche, les susceptibilités optiques sont obtenues à partir de la propagation de temps d'objets simples telle que la fonction de Green de particule unique, la matrice de masse volumique ou de la densité. Les effets à plusieurs corps sont ensuite inclus facilement dans un opérateur dépendant de l'hamiltonien. Cette approche a déjà été mise en œuvre avec succès et utilisé par exemple dans la théorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps. Cependant elle est souvent limitée aux systèmes finis, tels que les atomes, des molécules ... Notre approche est plutôt conçue pour traiter les systèmes périodiques, tels que les cristaux. Elle se base sur une approximation de l'interaction électron-trou dérivée de la théorie des perturbations à plusieurs corps qui a été une réussite pour les propriétés optiques linéaires.

Nous utilisons ici cette approche pour déterminer la contribution de l'interaction électron-trou pour l'oxyde de zinc(ZnO), le nitrure de bore(BN), le nitrure de Gallium(GaN) et le carbure de silicium(SiC).

## 2 Présentation de la structure d'accueil

Mon stage s'est déroulé à l'Institut Néel situé de Grenoble. Il s'agit d'un laboratoire appartenant au CNRS, c'est pourquoi Nous allons dans un premier temps le présenter, puis terminé la présentation sur l'Institut Néel plus particulièrement.

### 2.1 Présentation du CNRS

Le Centre National de la Recherche Scientifique(CNRS), est fondé par le décret de loi du 19 octobre 1939 et regroupait à l'époque tous les organismes d'État de recherche fondamentale ou appliquée. Ainsi, pendant la guerre, le CNRS s'orientait vers la recherche appliquée. Toutefois,

le CNRS s'oriente à la fin de la guerre vers la recherche fondamentale, ce qui marque un essor important pour cet organisme.

Actuellement, le CNRS est un organisme public sous la tutelle du Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, dirigé par Alain FUCHS (président du CNRS) et assisté de deux directeurs généraux délégués, Philippe Baptiste(délégué à la science) et Xavier INGLEBERT (délégué aux ressources), tout trois constituant le Directoire du CNRS.

C'est avec plus de 33 000 personnes (dont 24 955 statutaires -11 204 chercheurs et 13 751 ingénieurs, techniciens et administratifs) et près de 3,4 milliards d'euros que le CNRS s'occupe de très nombreux domaines de recherche, devenant ainsi l'un des principaux organismes de recherche pluridisciplinaire en France. En effet, le vaste panel de disciplines que couvre le CNRS est composé des mathématiques, de la physique, des sciences et technologies de l'information et de la communication, de la physique nucléaire et des hautes énergies, des sciences de la planète et de l'Univers, de la chimie, des sciences du vivant, des sciences humaines et sociales, des sciences de l'environnement ou des sciences de l'ingénierie.

Le CNRS est organisé de telle sorte que l'ensemble des domaines scientifiques soient partagés entre 10 instituts. De plus, les 19 délégations en région permettent la gestion locale des laboratoires (ou unités de recherche) qui constituent la « structure de base » de l'organisme. Au total, le CNRS accueille ainsi plus de 1100 unités de recherche et de service.

Finalement, le CNRS est un organisme très actif et notamment ouvert sur le plan international avec l'accueil de chercheurs étrangers, la création de laboratoires internationaux et la coopération scientifique avec des laboratoires étrangers.

## 2.2 Présentation du Néel

Créé en 2007, l'Institut Néel porte le nom de Louis Néel, un physicien français lauréat du prix Nobel de physique en 1970. L'institut Néel est alors le rassemblement de quatre laboratoires implantés sur le polygone scientifique.

Ce laboratoire qui appartient au CNRS (dirigé par Alain SCHUHL) s'occupe de nombreux domaines scientifiques tels que la supraconductivité, les nouveaux matériaux, la cristallographie, la science des surfaces et le magnétisme. De plus, il entretient des relations interdisciplinaires avec la chimie, l'ingénierie et les sciences du vivant, ces dernières tendant à prendre de l'ampleur au sein du laboratoire. Néanmoins, le domaine scientifique principal de l'Institut Néel se trouve être la recherche fondamentale en physique de la Matière Condensée.

L'institut Néel étant situé sur Grenoble, il entretient une coopération à tous niveaux avec les universités et écoles grenobloises telles que l'université Joseph Fourier et Grenoble- INP. En outre, le laboratoire possède des partenariats avec des entreprises et des liens étroits avec le CEA situé tout près de l'institut Néel.

Cette grande structure s'organise de telle sorte que ses 450 membres sont départagés au sein de trois départements scientifiques : "Nanosciences (NANO)", "Matière Condensée et Basses Températures (MCBT)" et "Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF)". De plus, les membres sont réunis en une vingtaine d'équipes de recherche et groupes de soutien technologique, rattachés à ces départements scientifiques.

Au cours de mon stage, j'ai travaillé au sein du département Théorie de la matière condensée(TMC, Simone FRATINI) qui fait partis des trois équipes théorique de l'institut Néel. TMC est une équipe qui travaille sur l'exploration de phénomènes physiques nouveaux à l'échelle des matériaux.

### 3 Équation de Schrödinger

Un cristal contient un grand nombre de particules en interaction, la physique des solides utilise l'équation de Schrödinger pour connaître l'organisation de ces particules qui est à l'origine des propriétés physico-chimiques;

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où: E est l'énergie totale du système.

$\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre).

$\hat{H}$  son Hamiltonien.

cette équation, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associés aux régimes stationnaires d'un système. Il est nécessaire de faire un certain nombre de simplifications.

L'hamiltonien total d'un cristal s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (2)$$

Où:

- $T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n}$  : Énergie cinétique des noyaux.
- $T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}$  : Énergie cinétique de M électrons de masse  $m_e$ .
- $V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$  : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
- $V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.
- $V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$  : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

L'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue en tenant compte de tous les paramètres de hamiltonien qui se ramènent à la résolution d'un problème à N corps. C'est pourquoi Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger.

**L'approximation de Born-Oppenheimer:** On considère que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents. Ils négligent le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons dans le réseau périodique. Ils négligent ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies et l'équation de Schrödinger devient:

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e}]\Psi \quad (3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique du problème vibrationnel de l'équation de Schrödinger.

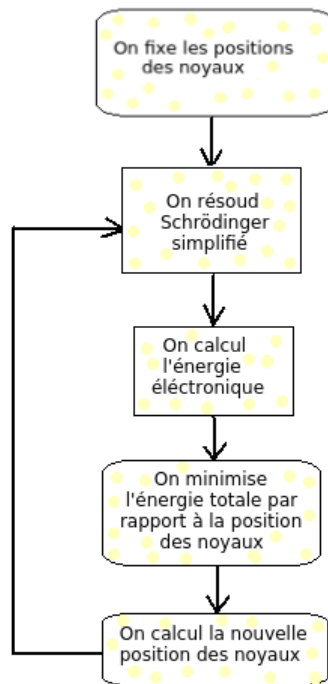


Figure 1: approximation de Born-Oppenheimer

## 4 Les propriétés électroniques du nitrure de bore hexagonal(h-BN) par la méthode de liaison fortes

### 4.1 Introduction: Nitrure de bore hexagonal

Le nitrure de bore hexagonal(BN-h) est un cristal composé de la même quantité de bore et d'azote. L'élément carbone est entouré sur le tableau de la classification périodique par l'élément azote et l'élément bore par conséquent h-BN est aussi appelé graphite blanc, car il présente une structure cristallographique presque identique a celle du graphite avec des paramètres de mailles avec des paramètres de mailles proches.

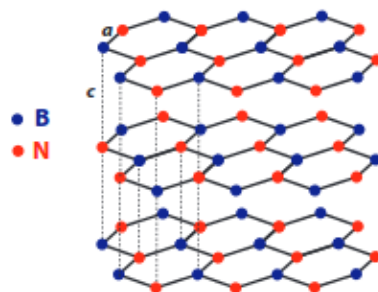


Figure 2: nitrure de bore hexagonal(h-BN)

Nous constatons que les différentes couches de h-BN sont superposées de telle sorte que les atomes de bores des hexagones de la couche inférieure font face aux atomes d'azotes de la couches supérieure. C'est la raison pour laquelle il est plus difficile de synthétiser h-BN que le graphène, car la rupture des liaisons cc(carbone-carbone) est plus facile que les liaisons BN.

## 4.2 Le réseau direct

Un cristal est un réseau périodique. Les grandeurs physiques sont périodiques dans l'espace direct, autrement dit, il suffit de les connaître dans la maille élémentaire du réseau pour les connaître dans tout le reste du cristal. Les vecteurs de bases sont:

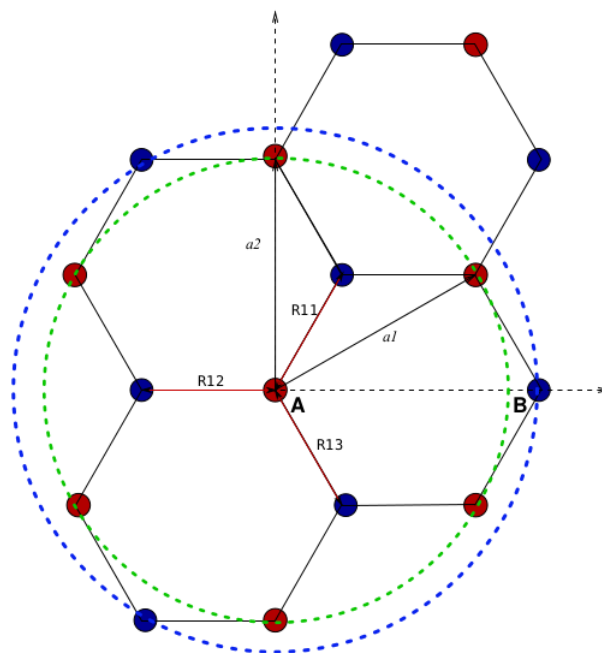


Figure 3: disposition des différents voisins

$$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{a}_2 = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{a}_3 = c \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Où  $a = 2.5 \cdot 10^{-10} m$  et  $c = 6.61 \cdot 10^{-10} m$

## 4.3 Le réseau réciproque

Cherchons maintenant à construire le réseau réciproque. Ses vecteurs de bases sont définis de la façon suivante:

$$\vec{b}_k = \frac{2\pi \cdot \vec{a}_i \times \vec{a}_j}{V} \quad (5)$$

Où  $i, j$  et  $k$  indiquent les vecteurs par permutation circulaire, et  $V$  est le volume de la maille réelle. On calcule ainsi les différents vecteurs du réseau réciproque:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} \quad (6)$$

$$\Rightarrow \vec{b}_1 = \det \frac{2\pi}{V} \begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ -\frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{V} \left( \frac{\sqrt{3}ac}{2} \vec{i} + \frac{ac}{2} \vec{j} + 0\vec{k} \right) \quad (7)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi ac}{V} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi \cdot \vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V} \quad (9)$$

$$\Rightarrow \vec{b}_2 = \det \frac{2\pi}{V} \begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 0 & 0 & c \\ a & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{V} (0\vec{i} + ac\vec{j} + 0\vec{k}) \quad (10)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi ac}{V} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

Maintenant calculons le volume de la maille élémentaire:

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (12)$$

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \det \begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ -\frac{a}{2} & \frac{\sqrt{3}a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{3}ac}{2} \vec{i} + \frac{ac}{2} \vec{j} + 0\vec{k} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}ac}{2} \\ \frac{ac}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$\Rightarrow V = \vec{a}_1 \cdot \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}ac}{2} \\ \frac{ac}{2} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}ac}{2} \\ \frac{ac}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

$$V = \frac{a^2 \cdot c \sqrt{3}}{2} \quad (15)$$

Si nous posons  $K_D = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$  et utilisons la valeur de  $V$  dans nos vecteurs réciproques, nous obtenons:

$$b_1 = K_D \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad b_2 = K_D \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (16)$$

## 4.4 Le théorème de Bloch

Le théorème de Bloch dit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction  $\phi_i(r)$  qui a la périodicité du réseau cristallin:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \phi_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (17)$$

avec

$$\phi_i(r) = \phi_i(r + R) \quad (18)$$

$\vec{k}$  est le vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande,  $\vec{R}$  est le vecteur du réseau direct.

## 4.5 La méthode des liaisons fortes (Tight-Binding method)

la méthode des liaisons fortes est une méthode de structure électronique semi-empirique. Elle se base sur l'approximation selon laquelle la fonction d'onde d'un électron dans un solide peut être approchée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. dans cette base localisée, l'hamiltonien du solide étudié est décrit par un nombre limité de paramètres. La résolution de l'équation de Schrödinger donne la possibilité de calculer l'énergie totale et la structure électronique du système. L'approximation des liaisons fortes est valable quand la distance entre atomes est grande par rapport à l'extension des orbitales atomiques.

Cette méthode consiste à développer les fonctions d'ondes du cristal sous formes de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, en tenant compte du théorème de Bloch auquel doivent satisfaire les fonctions d'ondes du cristal. les résultats sont très bons lorsque les orbitales atomiques sont très localisées autour des noyaux; c'est vrai pour les électrons de cœur de l'atome mais beaucoup moins exact pour les électrons de conduction.

L'utilisation d'une base localisée minimale et d'un hamiltonien paramétré permet l'étude de systèmes relativement grands (plusieurs centaines d'atomes).

### 4.5.1 Application

Nous allons considérer un réseau qui comporte deux atomes par maille. On indicera ces atomes A et B, et on établira les deux fonctions de Bloch correspondantes sous la forme:

$$\begin{cases} \Psi_A(r) &= N^{-1/2} \sum_{R_A} \exp(iK.R_A) \Phi(r - R_A) \\ \Psi_B(r) &= N^{-1/2} \sum_{R_B} \exp(iK.R_B) \Phi(r - R_B) \end{cases} \quad (19)$$

Vérifions que les équations vérifient le théorème de Bloch. Soit T est un vecteur de translation de l'atome A a l'atome B:

$$\Psi_A(r + T) = N^{-1/2} \sum_{R_A} \exp(iK.R_A) \Phi(r - R_A + T) \quad (20)$$

$$\Psi_K(r + T) = N^{-1/2} \exp(iK.T) \sum_{R_A} \exp(iK.(R_A - T)) \Phi(r - (R_A - T)) \quad (21)$$

$$\Psi_A(r + T) = \exp(iK.T) \Psi_K(r) \quad (22)$$

$$\Psi_A(r + T) = N^{-1/2} \sum_{R_A} \exp(iK.R_A) \Phi(r - R_A + T) \quad (23)$$

$$\Psi_K(r + T) = N^{-1/2} \exp(iK.T) \sum_{R_A} \exp(iK.(R_A - T)) \Phi(r - (R_A - T)) \quad (24)$$

$$\Psi_A(r + T) = \exp(iK.T) \Psi_K(r) \quad (25)$$

Elles vérifient bien le théorème de Bloch.

$$\begin{cases} \Psi_A(r + R_A) = \exp(iK.R_A)\Phi(r) \\ \Psi_A(r + R_B) = \exp(iK.R_B)\Phi(r) \end{cases} \quad (26)$$

Déterminer l'énergie associée à hamiltonien revient à résoudre l'équation aux valeurs propres:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (27)$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \langle A|H|A\rangle & \langle A|H|B\rangle \\ \langle B|H|A\rangle & \langle B|H|B\rangle \end{pmatrix} \quad (28)$$

Déterminons les éléments de la matrice de l'hamiltonien

$$\begin{cases} \langle A|H|A\rangle = N^{-1}\sum_{R_A}\sum_{R_{A'}}e^{iK.(R_A-R_{A'})}\langle\phi_A(r-R_A)|H|\phi_A(r-R_{A'})\rangle \\ \langle B|H|B\rangle = N^{-1}\sum_{R_B}\sum_{R_{B'}}e^{iK.(R_B-R_{B'})}\langle\phi_B(r-R_B)|H|\phi_B(r-R_{B'})\rangle \end{cases} \quad (29)$$

Où: N est le nombre de cellules unitaires,

$R_A$  et  $R_{A'}$  sont respectivement les positions des atomes A et A'

$$\Rightarrow \begin{cases} \langle A|H|A\rangle = N^{-1}\sum_{R_A}\langle\phi_A(r-R_A)|H|\phi_A(r-R_A)\rangle \\ \langle B|H|B\rangle = N^{-1}\sum_{R_B}\langle\phi_B(r-R_B)|H|\phi_B(r-R_B)\rangle \end{cases} \quad (30)$$

$$\langle A|H|B\rangle = N^{-1}\sum_{R_A}\sum_{R_B}e^{iK.(R_A-R_B)}\langle\phi_A(r-R_A)|H|\phi_B(r-R_B)\rangle \quad (31)$$

En utilisant le fait qu'il y a invariance par translation dans un réseau de Bravais, la somme sur chaque atome d'un réseau se fait N fois, donc l'équation devient:

$$\langle A|H|B\rangle = N^{-1}\sum_{R_A}e^{iK.(R_A-R_B)}\langle\phi_A(r-R_A)|H|\phi_B(r-R_B)\rangle \quad (32)$$

Posons:

$$\gamma_0 = \langle\phi_A(r-R_A)|H|\phi_A(r-R_B)\rangle \quad \text{et} \quad f(k) = \sum_{i=1}^3 e^{ik.R_{1i}}$$

$R_{1i}$  sont les distances entre un atome et ses trois premiers voisins les plus proches.

$$\begin{cases} R_{11} = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\sin\left(\frac{\pi}{6}\right); \frac{a}{2}\right) = a\left(\frac{1}{2\sqrt{3}}; \frac{1}{2}\right) \\ R_{12} = a\left(\frac{-1}{\sqrt{3}}; 0\right) \\ R_{13} = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\sin\left(\frac{\pi}{6}\right); \frac{-a}{2}\right) = a\left(\frac{1}{2\sqrt{3}}; -\frac{1}{2}\right) \end{cases} \quad (33)$$

Si nous utilisons maintenant les  $R_{1i}$  dans l'expression de  $f(k)$  nous obtenons:

$$f(k) = e^{ik_x\frac{a}{2\sqrt{3}}}e^{ik_y\frac{a}{2}} + e^{-ik_x\frac{a}{\sqrt{3}}} + e^{ik_x\frac{a}{2\sqrt{3}}}e^{-ik_y\frac{a}{2}} \quad (34)$$

$$\Rightarrow f(k) = e^{-ik_x\frac{a}{\sqrt{3}}} + e^{ik_x\frac{a}{2\sqrt{3}}}(e^{ik_y\frac{a}{2}} + e^{-ik_y\frac{a}{2}}) \quad (35)$$

$$\Rightarrow f(k) = e^{-ik_x\frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{ik_x\frac{a}{2\sqrt{3}}}\cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) \quad (36)$$

Trouvons l'énergie associée à l'hamiltonien (les valeurs propres).

$$\det(H - E) = \begin{pmatrix} \langle A|H|A\rangle - E & \langle A|H|B\rangle \\ \langle B|H|A\rangle & \langle B|H|B\rangle - E \end{pmatrix} \quad (37)$$

$$\Rightarrow \det(H - E) = \begin{pmatrix} \epsilon_b - E & \gamma_0 f_k \\ \gamma_0 f_k^* & \epsilon_n - E \end{pmatrix} \quad (38)$$



$$\Rightarrow (\epsilon_b - E)(\epsilon_b - E) - (\gamma_0 f_k)(\gamma_0 f_k^*) = 0 \quad (39)$$

$$\Rightarrow (\epsilon_b - E)(\epsilon_b - E) - (\gamma_0 f_k)(\gamma_0 f_k^*) = 0 \quad (40)$$

$$\Rightarrow \epsilon_b \epsilon_n - E \epsilon_b - E \epsilon_n + E^2 - \gamma_0^2 f_k^2 \quad (41)$$

L'équation du second degré en E s'écrit:

$$\Rightarrow E^2 - (\epsilon_b + \epsilon_n)E + \epsilon_b \epsilon_n - \gamma_0^2 f_k^2 \quad (42)$$

$$(43)$$

$$\Rightarrow E = \frac{\epsilon_b + \epsilon_n \sqrt{(\epsilon_b + \epsilon_n)^2 - (4\gamma_0^2 |f_k^2| - 4\epsilon_b \epsilon_n)}}{2} \quad \text{et} \quad E = \frac{\epsilon_b + \epsilon_n \sqrt{(\epsilon_b + \epsilon_n)^2 - (4\gamma_0^2 |f_k^2| - 4\epsilon_b \epsilon_n)}}{2} \quad (44)$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{\epsilon_b + \epsilon_n - \sqrt{(\epsilon_b - \epsilon_n)^2 - 4\gamma_0^2 |f_k^2|}}{2} \quad \text{et} \quad E = \frac{\epsilon_b + \epsilon_n + \sqrt{(\epsilon_b - \epsilon_n)^2 - 4\gamma_0^2 |f_k^2|}}{2} \quad (45)$$

$$E = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4|f_k^2|} \quad (46)$$

Où:

$$E_0 = \frac{\epsilon_b + \epsilon_n}{2} \quad \text{et} \quad E_g = \epsilon_b - \epsilon_n \quad (47)$$

Déterminons les distances entre un atome et les six deuxième voisins les plus proches

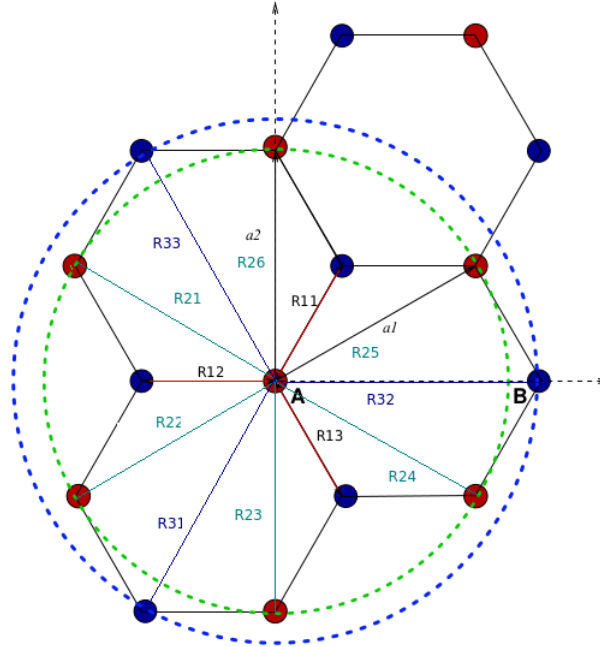


Figure 4: disposition des différents voisins

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{21} = \left(-\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2}\right) \\ R_{22} = \left(-\frac{a\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2}\right) \\ R_{23} = (0; -a) \\ R_{24} = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2}\right) \\ R_{25} = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2}\right) \\ R_{26} = (0; a) \end{array} \right. \quad (48)$$

Posons:

$$g(k) = \sum_{i=1}^6 e^{ik \cdot R_{2i}} \quad (49)$$

$$\Rightarrow g(k) = e^{-ik_x \frac{a\sqrt{3}}{2}} e^{ik_y \frac{a}{2}} + e^{-ik_x \frac{a\sqrt{3}}{2}} e^{-ik_y \frac{a}{2}} + e^{-ik_y a} + e^{ik_x \frac{a\sqrt{3}}{2}} e^{-ik_y \frac{a}{2}} + e^{ik_x \frac{a\sqrt{3}}{2}} e^{ik_y \frac{a}{2}} + e^{ik_y a} \quad (50)$$

$$\Rightarrow g(k) = 2\cos(ak_y) + 2\cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_x - \frac{a}{2}k_y\right) + 2\cos\left(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_x + \frac{a}{2}k_y\right) \quad (51)$$

Déterminons les distances entre un atome et les trois troisièmes voisins les plus proches

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{31} = \left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, -a\right) \\ R_{32} = \left(\frac{2a}{\sqrt{3}}, 0\right) \\ R_{33} = \left(\frac{a}{\sqrt{3}}, a\right) \end{array} \right. \quad (52)$$

Posons:

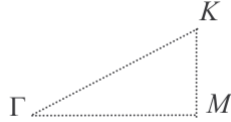
$$h(k) = \sum_{i=1}^3 e^{ik \cdot R_{3i}} \quad (53)$$

$$\Rightarrow h(k) = e^{-ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} e^{-ik_y a} + e^{ik_x \frac{2a}{\sqrt{3}}} + e^{-ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} e^{ik_y a} \quad (54)$$

$$\Rightarrow h(k) = e^{ik_x \frac{2a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} \cos(ak_y) \quad (55)$$

## 4.6 Structure des bandes

Après avoir calculé les valeurs de l'hamiltonien suivant les points de haute symétrie (les points délimitant la zone de Brillouin), nous avons représenté la structure de bande de h-BN. Nous avons utilisé les points de haute symétrie car nous voulons avoir toutes les valeurs possibles de l'énergie. Ces points sont caractérisés par un vecteur  $\vec{K}$ , que l'on peut donc utiliser dans nos expressions précédentes.



Nous avons calculés l'énergie pour les différents points des  $K \mapsto \Gamma \mapsto M \mapsto K$

```

1 #DEFINITION DES VECTEURS RECIPROQUES
2 kd = (4*pi)/(sqrt(3)*a);
3 b1=[kd*sqrt(3)/2,kd/2,0.]
4 b2=[0., kd,0.]
5 klist=np.zeros((nklist,3))
6 klist[0]=[0.,0.,0.] # Gamma point
7 klist[1]=[0.5*y for y in b1]; # M point
8 klist[2]=[(2.0/3.)*x-y*1./3. for x, y in zip(b1,b2)] # K point
9 klist[3]=[0.,0.,0.] # Gamma point
10 ndiv=np.zeros(3,int)
11 ndiv[0]=12
12 ndiv[1]=15
13 ndiv[2]=20

```

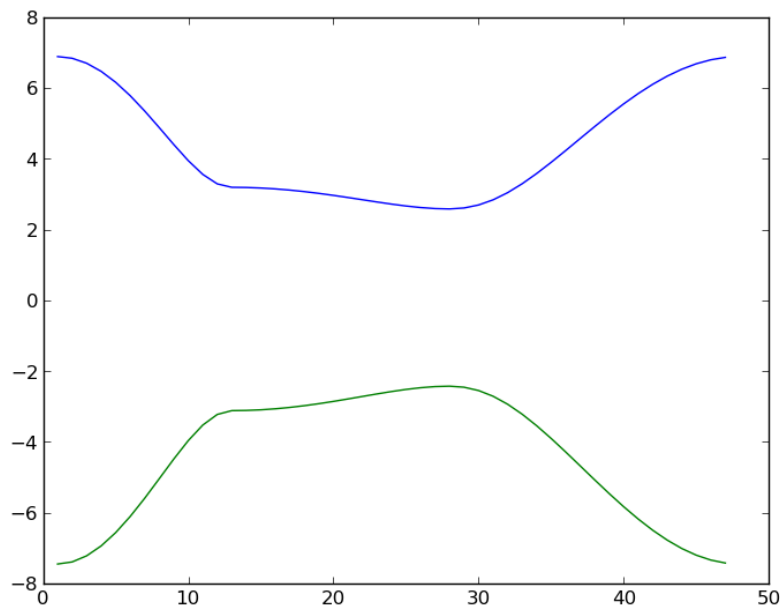


Figure 5: structure de bande du nitrure de bore hexagonal(h-BN)

Voici les valeurs des paramètres que nous avons utilisés dans nos calculs.

$\gamma_0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$E_n$	$E_b$	$E_g$
-2.16	-0.04	-0.08	-2.55	2.46	5.01

```

1 while ik < nklist-1:
2     for nk in xrange(0,ndiv[ik]) :
3         kpoint=klist[ik]+nk*(klist[ik+1]-klist[ik])/ndiv[ik]
4         print kpoint[0], kpoint[1], kpoint[2]
5         A = Eb+lambdai*gk(kpoint,a)
6         B = lambda0*fk(kpoint,a)+lambda2*hk(kpoint,a)
7         C = lambda0*fk(kpoint,a).conjugate()+lambda2*hk(kpoint,a).conjugate
8             ()
9         D = En+lambdai*gk(kpoint,a);
10        # Definition de la matrice H
11        H = matrix([[A,B],[C,D]]);

```

```

11     # calcul des valeurs propres de l'hamiltonien
12     valp = np.linalg.eigvals(H);
13     # Nous utilisons que les parties reelles car les parties imaginaires
        sont negligees
14     listvalp.append(valp.real)
15     c=c+1
16     listdist.append(c)
17     ik=ik+1

```

## 5 Théorie de la fonctionnelle densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité. L'usage de la densité électronique comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger.

### 5.1 Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn

#### 5.1.1 Premier Théorème de Hohenberg et Kohn

Selon Hohenberg et Kohn l'énergie totale  $E$  d'un système à  $N$  électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique  $\rho(r)$  et peut être écrite sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr^3 \quad (56)$$

Où:

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{e-e}[(\rho)] \quad (57)$$

$F(\rho)$  est une fonction universelle de la densité électronique  $\rho$ ,  $V_{e-e}$  l'énergie d'interaction électron-électron et  $T$  est l'énergie cinétique.

#### 5.1.2 Deuxième Théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème dit que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie  $E(\rho)$  et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (58)$$

Où  $\rho_0$  est la densité de l'état fondamental.

Approche de Kohn et Sham

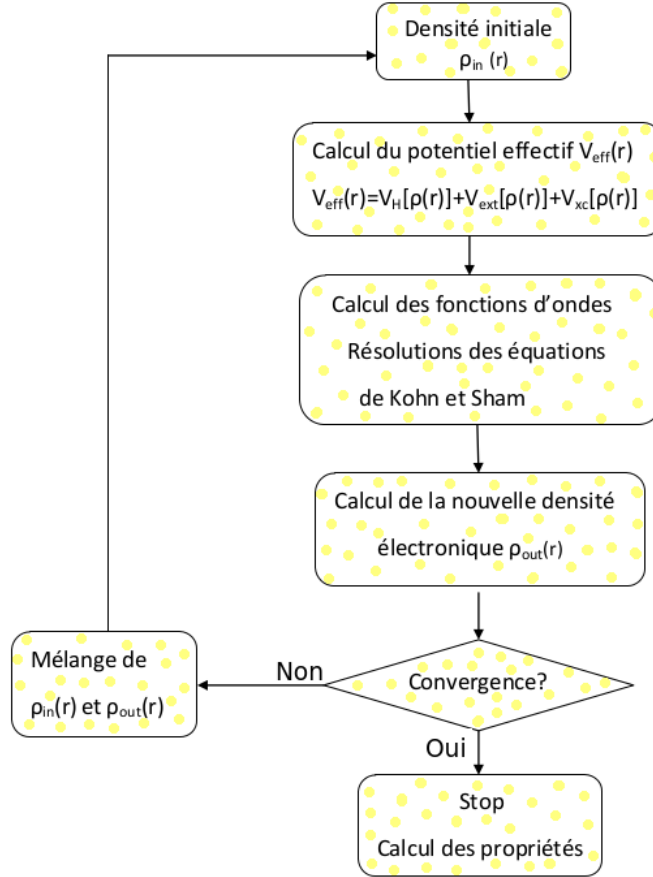


Figure 6: algorithme de Kohn et Sham

## 6 Simulation: calcul de la structure des bandes

Le calcul s'effectue en deux étapes. Premièrement, on calcule les densités électroniques de notre solide, en utilisant une procédure auto-cohérente (self-consistent field (scf)). Deuxièmement, on utilise ces densités pour calculer les valeurs propres du système, en utilisant cette fois-ci une procédure non-self-consistent field (nscf) et ainsi obtenir les bandes

### 6.1 Les tests de convergence des différents paramètres pour le BN

Les fonctions d'ondes de Bloch sont données par:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{G=1}^{\infty} C_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (59)$$

avec  $G$  un vecteur de translation du réseau réciproque. Cette expression implique que les fonctions d'ondes s'expriment comme des sommes infinies d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs  $K$  dans l'espace réciproque. Donc le but est de trouver  $G_{max}$  tel que

$$\frac{G_{max}^2}{2} < E_{cut} \quad (60)$$

en considérant les valeurs de  $\Psi(\vec{r})$  négligeable quant  $G \rightarrow \infty$

$$\Rightarrow \Psi(\vec{r}) = \sum_{G=1}^{G_{max}} C_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (61)$$

Un bon choix de l'énergie cinétique de coupure(ecut) permet de diminuer considérablement la durée de calcul. Si nous prenons une énergie de coupure trop petite, on risque d'avoir un calcul faux et si nous augmentons ecut l'énergie totale du système va décroître et cette dernière va s'approcher de la valeur pour laquelle elle converge. Pour trouver la bonne valeur de l'énergie de coupure, nous avons réalisé une série de simulations en testant diverses valeurs de l'ecut. Les valeurs que nous avons obtenu sont dans le tableau 1

Kpoint contrôle le nombre de points k dans une maille régulière que nous utilisons pour calculer la densité. Plus le nombre de points k est importants moins le calcul est rapide. Le tableau 2 nous montre les énergies correspondantes aux points k testés.

ecutwfc	Énergie totale
20	-24.67260156 Ry
30	-25.24931699 Ry
40	-25.55182465 Ry
50	-25.70696672 Ry
60	-25.77524403 Ry
70	-25.80638300 Ry
80	-25.81948132 Ry
90	-25.82414573 Ry
100	-25.82564994 Ry
110	-25.82617429 Ry
120	-25.82643699 Ry
<b>130</b>	<b>-25.82666295 Ry</b>

Table 1: tableau1

Points K	Énergie totale
1 1 1 0 0 0	-25.39169917 Ry
2 2 1 0 0 0	-25.71203071 Ry
3 3 1 0 0 0	-25.81872528 Ry
4 4 1 0 0 0	-25.82451749 Ry
5 5 1 0 0 0	-25.82508995 Ry
6 6 1 0 0 0	-25.82564590 Ry
7 7 1 0 0 0	-25.82563291 Ry
8 8 1 0 0 0	-25.82564405 Ry
9 9 1 0 0 0	-25.82564948 Ry
10 10 1 0 0 0	-25.82564994 Ry
11 11 1 0 0 0	-25.82565066 Ry
12 12 1 0 0 0	-25.82564847 Ry

Table 2: tableau2

Nous montrons sur la figure 1 la variation de l'énergie totale de BN en fonction de l'énergie de coupure(ecut). Il apparaît que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie totale du système à environ -25.826 eV. Au-delà de cette valeur, l'énergie totale devient quasi constante.

De même sur la figure 2 qui nous montre la variation de l'énergie totale en fonction de k. Il y a une convergence sur l'énergie totale du système à environ -25.8256 eV.

Variation des paramètres de maille pour trouver les valeurs qui correspondent à l'énergie minimale pour BN

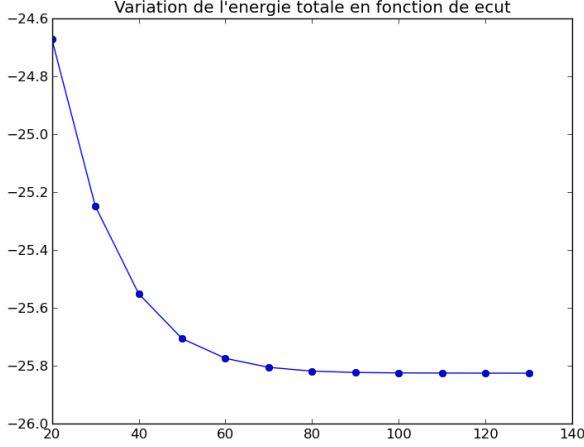


Figure 7: Énergie totale en fonction de ecut

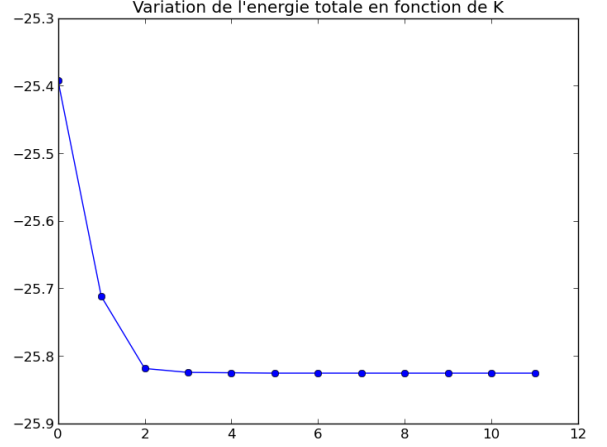


Figure 8: Énergie totale en fonction de k

celldm(1)	celldm(2)	Énergie totale
1.0549873214	28.436360695	69.89248533 Ry
1.7772366555	16.880137998	2.51009841 Ry
2.0012547825	14.9905950318	-6.30141111 Ry
2.8922515541	10.3725417512	-21.57841462 Ry
3.1548790001	9.50908101358	-23.21075420 Ry
3.9584421213	7.57873907984	-25.35969087 Ry
4.1254612544	7.27191413275	-25.51558614 Ry
4.3642154645	6.87408773559	-25.64796967 Ry
4.61245783	6.50412450492	-25.70274626 Ry
4.7878787513	6.26582283268	-25.70456700 Ry
4.812456221	6.23382294245	-25.70265392 Ry
4.901122545	6.12104670401	-25.69259335 Ry
4.9254235448	6.09084675199	-25.68945023 Ry
5.2541030154	5.70982333465	-25.61163096 Ry
5.92458974563215	5.06364175209	-25.37859842
6.42451122445577	4.66961593682	-25.19122386
12.98711228	2.30998233889	-24.39626808

La résultante des forces ioniques  $F_I$  pour chaque ion I à la position  $R_I$  est donnée par:

$$F_I = -\frac{\partial E(\phi_j, R_I)}{\partial R_I} \quad (62)$$

Quand les électrons sont dans leur état fondamental, on peut calculer la résultante  $F_I$  des forces subies par chaque ions. Une fois que  $F_I$  est connue, nous modifions globalement l'ensemble des positions ioniques  $R_I$  pour déterminer  $E(\phi_j, R_I)$ . Cela est répète jusqu'à trouver l'énergie totale du système.

## 6.2 simulation sur le SiC, ZnO, BN et GaN

Nous avons procédé de la même manière que précédemment. Nous nous attachons tout d'abord à faire des séries de tests pour trouver les bonnes valeurs des paramètres à savoir Kpoint, ecut et le paramètre de maille. Nous rappelons que ces paramètres sont nécessaires pour l'optimisation des calculs. Ensuite Nous avons fait une simulation sur Abinit qui nous a permis d'avoir le tableau suivant.

Solide	K point	Ecut	paramètre de maille	Gap
BN	10 10 1 0 0 0	130 Ry	4.7177	4.5945 eV
SiC	11 11 1 0 0 0	130 Ry	5.9245	2.4008 eV
ZnO	8 8 1 0 0 0	120 Ry	5.9245	1.6847 eV
GaN	7 7 1 0 0 0	120 Ry	6.1407	1.9277 eV

## 7 La structure des bandes

La structure des bandes donne les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Les bandes d'énergie sont représentées dans la première zone de Brillouin.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans les semi-conducteurs, l'absorption d'un photons d'énergie supérieure ou égale au gap provoque la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. L'électron excité laisse une place vacante dans la bande de valence, appelée trou, qui est un porteur de charge positive.

### 7.1 La structure de bande de BN

La structure électronique de B et N est respectivement  $1s^2 2s^2 2p^1$ ,  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Le BN est un semi-conducteur III-V, qui comprend 8 électrons sp par cellule d'unité. Il possède 8 bandes dérivées des orbitales  $sp^3$ , dont 4 sont entièrement remplies. sa structure des bandes est donnée dans la figure 9.

### 7.2 La structure de bande de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur II-VI. La structure électronique de Zn est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$  et celle de O  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Le ZnO possède alors 18 électrons de valence donc 18 bandes, dont 9 sont entièrement remplies. Sa structure des bandes est donnée dans la figure 12.

### 7.3 La structure de bande de SiC

Le silicium et le carbone ont respectivement comme structures électroniques  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  et  $1s^2 2s^2 2p^2$ , cela implique 8 électrons de valence. Le SiC est un semi-conducteur IV-IV, qui comprend 8 bandes dont 4 sont entièrement remplies. Sa structure des bandes est représentée dans la figure 10

### 7.4 La structure de bande de GaN

Le nitrure de gallium est un semi-conducteur III-V. La structure électronique du Gallium est  $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$  et celle de l'azote  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Sa structure des bandes est représentée dans la figure 11



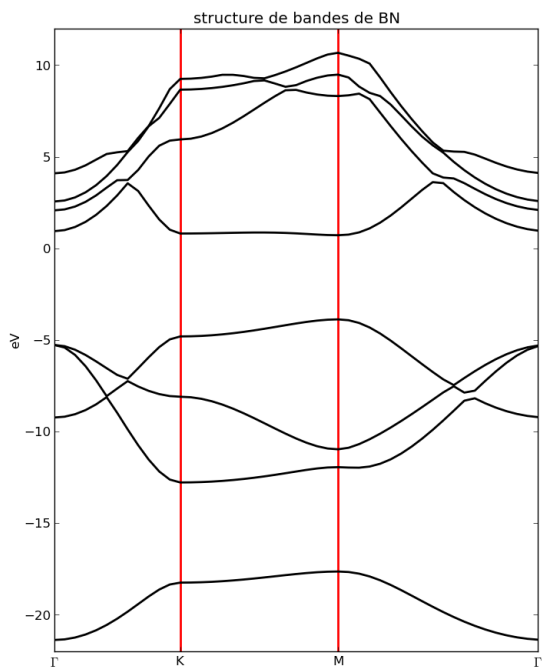


Figure 9: Structure des bandes du BN

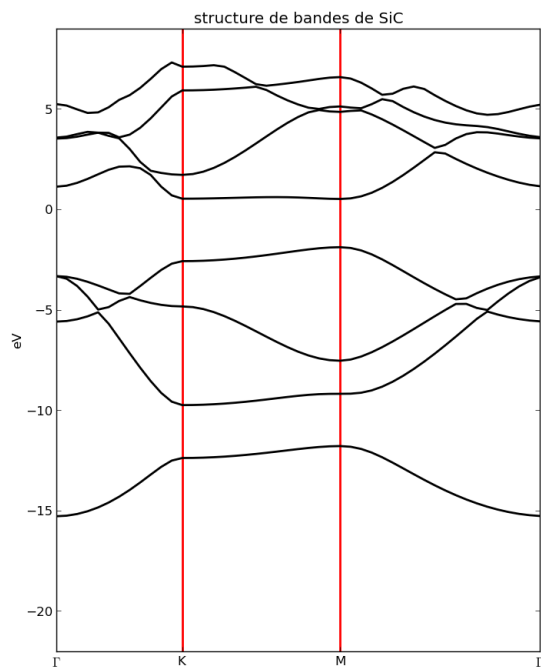


Figure 10: Structure des bandes du SiC

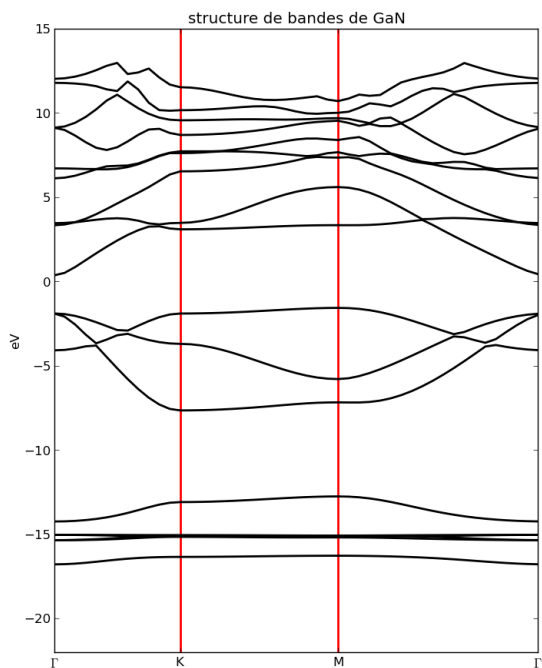


Figure 11: Structure des bandes du GaN

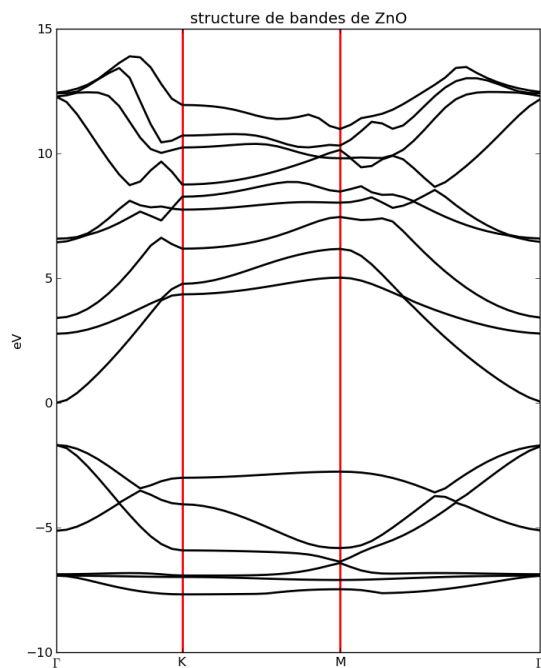


Figure 12: Structure des bandes de ZnO

## 8 la densité d'état

La densité d'état est le nombre d'orbitales permises par unité d'énergie. Le nombre d'orbitales permises dans l'intervalle compris entre  $E$  et  $E + dE$  est donné par:

$$D(E) = 2 \sum_k \delta(E(k) - E) = 2 \int_{B.Z} \frac{V}{(2\pi)^3} \delta(E(k) - E) dk \quad (63)$$

Le facteur 2 provient du fait que pour chaque valeur de  $k$  permise, il y a deux états d'énergie permis de spin opposé.  $dk$  est l'élément de volume de l'espace réciproque. Les propriétés électronique des semi-conducteurs sont déterminées par les électrons excités dans la bande de conduction et les trous créés dans la bande de valence. Les électrons excités se trouvent dans les niveaux électroniques situés au bas de la bande de conduction, les trous étant dans les niveaux électroniques situés en haut de la bande de valence. Ceci permet d'approximer l'énergie des bandes par une forme quadratique.

$$E_c(k) = E_c + \hbar^2 \left( \frac{k_1^2}{2m_{e1}} + \frac{k_2^2}{2m_{e2}} + \frac{k_3^2}{2m_{e3}} \right) \quad (64)$$

$$E_v(k) = E_v - \hbar^2 \left( \frac{k_1^2}{2m_{h1}} + \frac{k_2^2}{2m_{h2}} + \frac{k_3^2}{2m_{h3}} \right) \quad (65)$$

Où les axes 1, 2, 3 correspondent aux directions principales de l'inverse du tenseur de masse effective.  $E_c(k)$  est l'énergie de la bande de conduction,  $E_c$  étant l'énergie minimum de la bande. De même  $E_v(k)$  est l'énergie au sommet de la bande de valence,  $E_v$  étant énergie maximum de cette bande.

$$E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = E_g(\vec{k}_0) + \sum_{i=1}^3 a_i (k_i - k_{0i})^2 \quad (66)$$

Où  $E_g(\vec{k}_0)$  est l'énergie de gap, la somme se fait sur les trois directions (x, y et z), les coefficients  $a_i$  sont les dérivés seconds de  $\frac{\partial^2}{\partial k_i^2} [E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]$

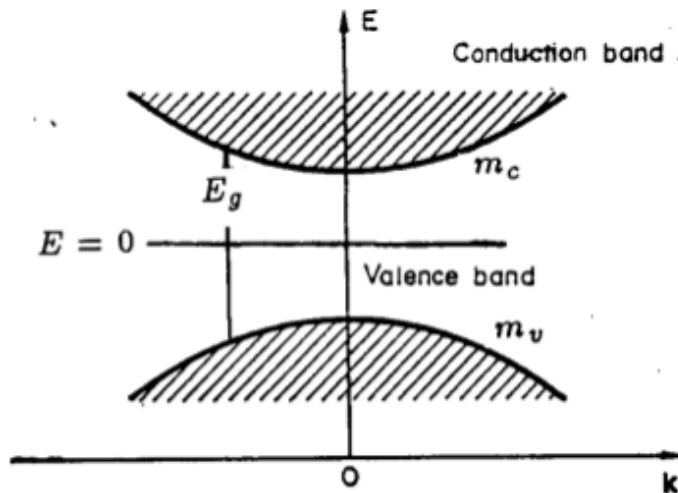


Figure 13: représentation des bandes

$$E_c(\vec{k}) = \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (67)$$

$$E_v(\vec{k}) = \frac{-E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \quad (68)$$

$$E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} \quad (69)$$

Où

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} \quad (70)$$

Le calcul du gradient de  $E_c - E_v$  nous donne:

$$\nabla_k(E_c - E_v) = \frac{\hbar^2 k^2}{m_r} \quad (71)$$

$$dk = \frac{dE}{|\nabla_k(E_c - E_v)|} \quad (72)$$

la densité d'état devient:

$$D(E) = 2 \int_{B.Z} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{dS}{|\nabla_k(E_c - E_v)|} \quad (73)$$

Pour calculer la densité d'états d'un système, nous allons le faire d'une autre manière en utilisant la méthode des histogrammes. La dispersion de l'énergie peut être calculée en faisant la somme de toutes les bandes d'énergies des points K de la zone de Brillouin en utilisant l'équation suivantes:

$$Dos(E) = \frac{1}{N_k} \sum_k \delta(E - E_k) \quad (74)$$

Où  $N_k$  est le nombre total de point k de la zone de Brillouin Dans nos calculs, nous avons approximé  $Dos(E)$  à:

$$Dos(E) \simeq \sum_k \left[ \delta\left(E - E_k - \frac{\Delta}{2}\right) - \delta\left(E - E_k + \frac{\Delta}{2}\right) \right] \quad (75)$$

avec

$$\Delta = \frac{E_{max} - E_{min}}{\text{nombre de division}} \quad (76)$$

Pour calculer les valeurs propres de l'hamiltonien, nous avons généré un grand nombre de point k de niveau discret compris dans la première zone de Brillouin. On compte le nombre de niveaux d'énergie contenu dans l'intervalle  $[E, E + \Delta]$  pour construire un histogramme de la densité des états  $D(E)$ .

```

1 # fichier qui contient les valeurs des energies
2 f = open("bands.dat", 'r')
3 E1=f.read()
4 # les valeurs de l energie en chaine de caractere
5 E2 = E1.split( );
6 #conversion de lenergie en double
7 E2 = [float(i) for i in E2]
```

```

8 E_min=-22. # Energie minimale
9 E_max=6. #Energie maximale
10 ndiv=100 # Le nombre de division
11 Dos=np.zeros(ndiv,int)
12 dE=(E_max-E_min)/ndiv
13 E_x=np.zeros(ndiv,float)
14 for i in xrange(0,ndiv-1):
15     E_x[i]=E_min+i*dE+dE/2.0
16     for E in E2:
17         if E_min+i*dE<=E<E_min+(i+1)*dE:
18             Dos[i]=Dos[i]+1
19 E_x[ndiv-1]=E_min+(ndiv-1)*dE+dE/2.0

```

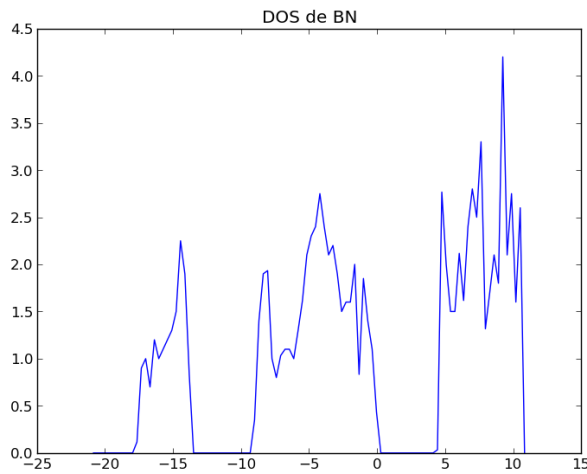


Figure 14: La densité d'état du BN

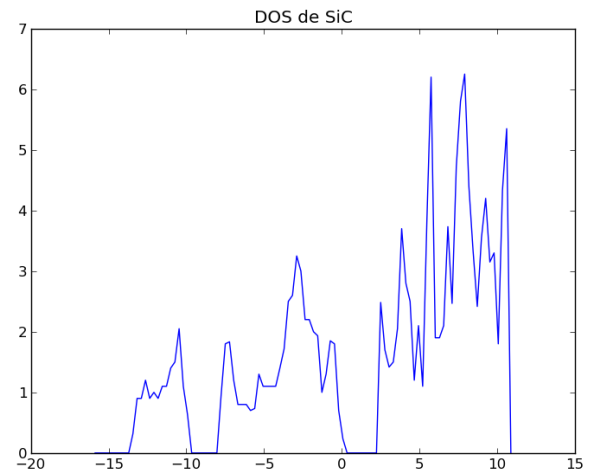


Figure 15: La densité d'état du SiC

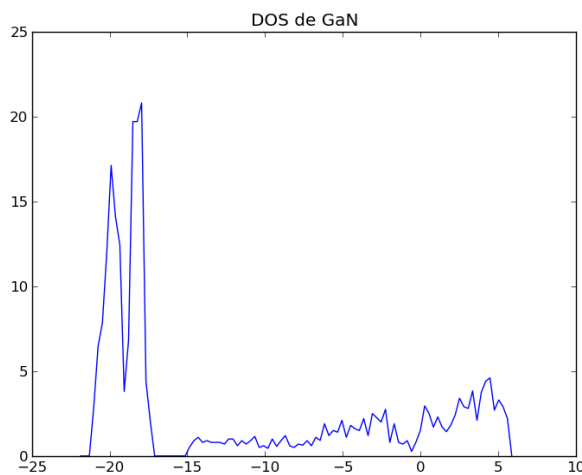


Figure 16: La densité d'état du GaN

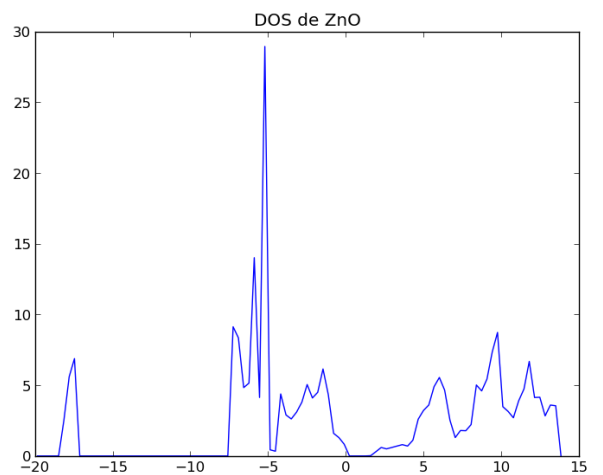


Figure 17: La densité d'état de ZnO

## 9 Les propriétés optiques

## 9.1 Polarisation

Un solide est composé de charges plus(+) et de charges moins(-), l'existence de champs électrique  $\vec{E}$  va entraîner des déplacement d'où l'apparition de dipôles. Le milieu reste globalement neutre, mais il va y exister des dipôles élémentaires  $P_i$ .

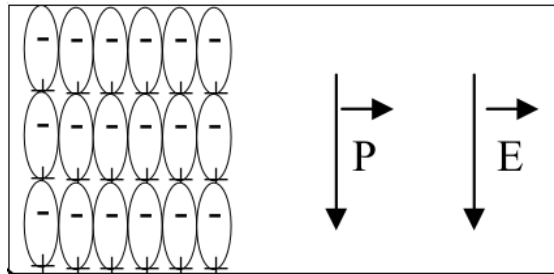


Figure 18: Polarisation

Sur un petit volume  $dV$  on définira la polarisation  $\vec{P}$  par:

$$\vec{P}dV = \sum_i p_i \quad (77)$$

Le déplacement électrique est donné par:

$$D(r, t) = \epsilon_0 E(r, t) + P(r, t) \quad (78)$$

Où  $E(r, t)$  est le champ électrique et  $P(r, t)$  la polarisation.

Les lois de Gauss nous donne:

$$\nabla \cdot E(r, t) = 4\pi \rho_{tot}(r, t) \quad (79)$$

$$\nabla \cdot D(r, t) = 4\pi \rho_{ext}(r, t) \quad (80)$$

L'expression générale de la polarisation est:

$$P(r, t) = \int \chi(t - t', r - r') E(t', r') dt' dr' + \int dt^1 dt^2 \chi^2(t - t', r - r') E(t^1) E(t^2) + O(E^3) \quad (81)$$

$$P(r, t) = \int \chi(t - t', r - r') E(t', r') dt' dr' \quad (82)$$

## 9.2 La réponse optique linéaire

La présence d'un champ électrique dans un milieu matériel entraîne un déplacement des charges. La réponse reste locale Lorsque le champ électrique appliqué est très faible devant les champs électriques atomiques. La polarisation du milieu est proportionnelle au champ électrique et est donnée par:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (83)$$

$\chi$  est la susceptibilité diélectrique ou encore susceptibilité linéaire du premier ordre.

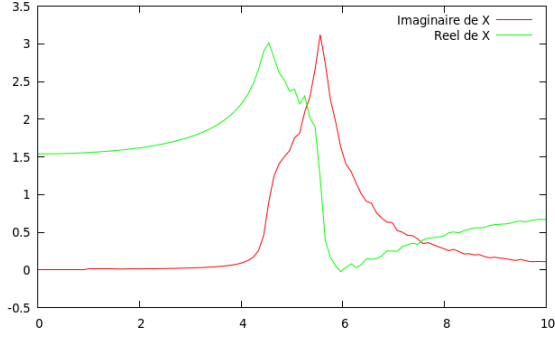


Figure 19: Réponse optique linéaire du BN

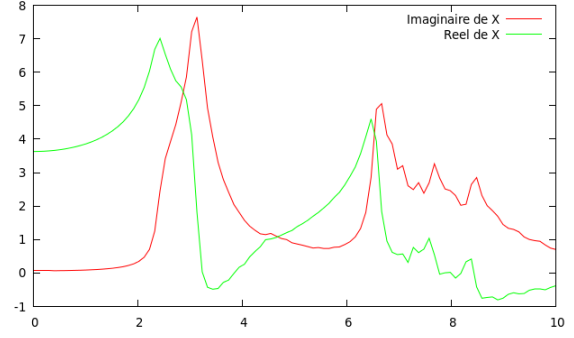


Figure 20: Réponse optique linéaire du SiC

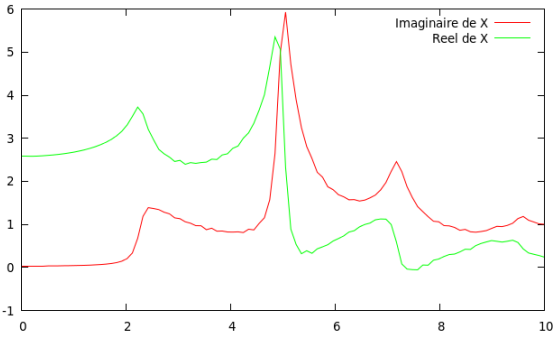


Figure 21: Réponse optique linéaire du GaN

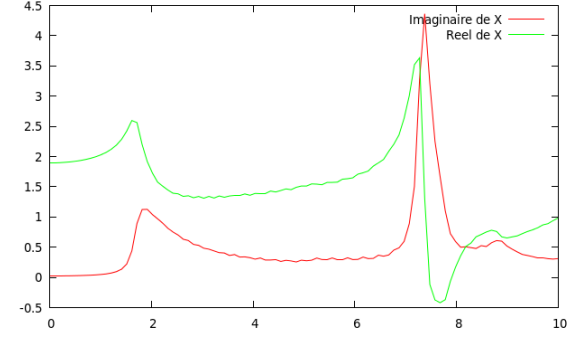


Figure 22: Réponse optique linéaire de ZnO

## 9.3 La réponse optique non-linéaire

### 9.3.1 contexte théorique

Nous considérons un système de  $N$  électrons dans un solide cristallin de volume  $V = Mv$  où  $M$  est le nombre de maille et  $v$  le volume d'une maille couplé à un champ électrique  $\varepsilon$  qui dépend du temps.

$$H(t) = H^0 + H^\varepsilon(t) \quad (84)$$

où  $H^0$  est l'hamiltonien à champ nul,  $H^\varepsilon(t)$  décrit le couplage avec le champ électrique. Nous allons considérer un système à une seule particule à l'état fondamental. Le choix d'un hamiltonien  $H^0$  à une particule empêche les applications de systèmes à forte corrélation statique comme les isolants ou matériaux magnétiques.

### 9.3.2 Approche à temps réel

Pour obtenir la polarisation et donc les fonctions de la réponse optique du système, nous allons intégrer l'équation de Schrödinger dépendant du temps:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |v_{K,M}\rangle = H_k^0 |v_{K,M}\rangle + \varepsilon |\partial_K v_{K,M}\rangle \quad (85)$$

où  $|v_{K,M}\rangle$  représente les états de valences en fonction du temps,  $H_k^0$  est le champ moyen non perturbé,  $\varepsilon |\partial_K v_{K,M}\rangle$  représente le couplage avec le champ externe. Pour calculer les propriétés optiques pour la réponse non linéaire à un champ extérieur, nous choisissons un champ électrique monochrome (sinusoïdale) que nous allons appliquer dans l'équation (3) pour calculer la

polarisation dépendante du temps:

$$P_{||} = \frac{ef}{2\pi v} \frac{a}{N_{K_{\perp}}} \sum_{K_{\perp}} \text{Im} \log \prod_{K_{||}}^{N_{K_{||}}-1} \det S(K, K + q_{||}) \quad (86)$$

Où  $P_{||}$  est polarisation le long du vecteur de maille,  $v$  le volume d'une maille.  $S(K, K + q_{||})$  est la matrice de chevauchement entre les états de valence en fonction du temps.  $N_{K_{||}}$  et  $N_{K_{\perp}}$  représentent respectivement le nombre de points  $k$  parallèles et perpendiculaires à la direction de polarisation.  $q_{||} = \frac{2\pi}{N_{K_{||}}a}$

Nous avons fait les calculs des spectres de Kohn-Sham en utilisant une version développée de Yambo. Yambo est un code Fortrant/C, développé par le groupe théorique de la matière condensée du Département de Physique de l'Université Rome "Tor Vergata" par Andrea Marini. Les deux dernières équations que nous avons établis ont été mises en œuvre dans yambo.

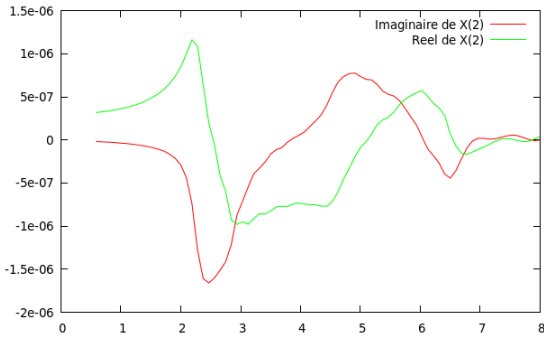


Figure 23: Réponse optique non-linéaire du BN

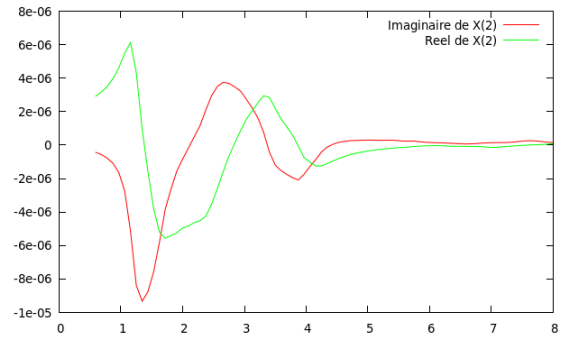


Figure 24: Réponse optique non-linéaire du SiC

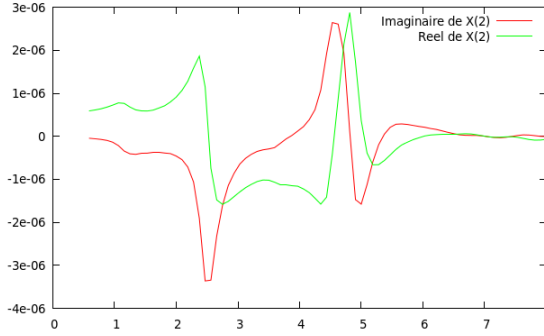


Figure 25: Réponse optique non-linéaire du GaN

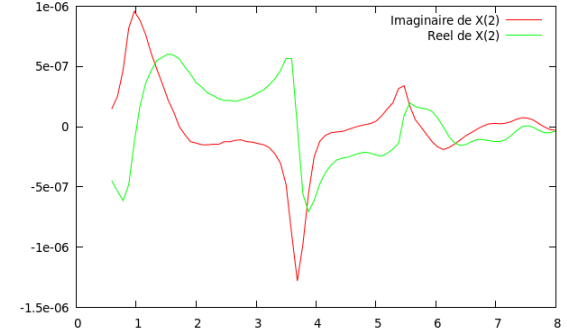


Figure 26: Réponse optique non-linéaire de ZnO

## 10 Conclusion

Dans ce travail nous avons déterminé les propriétés optiques de h-GaN, h-BN, h-SiC et h-ZnO. Ainsi que leur propriétés électroniques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) et la méthode des liaisons fortes.

Ce travail nous a permis de comparer la méthode des liaisons fortes avec la théorie de la fonctionnelle de la densité(dft) qui sont deux méthodes de calcul numériques. La méthode des

liaisons fortes présente un double avantages. Elle permet un gain considérable de temps de calcul Elle est aussi adaptée aux systèmes très grands.



## XI Annexes

---

## XI.1 calcul de la structure des bandes de h-BN par la méthode des liaisons fortes

---

```
1  #!/usr/bin/python
2  from pylab import *
3  from cmath import*
4  from numpy import*
5  import scipy.linalg as sp_lin
6  import numpy as np
7  import re
8  import sys
9
10 a=4.631;
11
12 lambda0 = -2.16;
13 lambda1 = -0.04;
14 lambda2 = -0.08;
15 En = -2.55;
16 Eb = 2.46;
17
18 def fk(kpoint, a):
19     fk = exp(-1j*a*kpoint[1]/sqrt(3))+2*np.exp(1j*a*kpoint[1]/(2*sqrt(3)))*
20         cos(a/2*kpoint[0]);
21
22     return fk
23
24 def gk(kpoint, a):
25     gk = 2*cos(a*kpoint[0])+2*cos(kpoint[1]*a*sqrt(3)/2+kpoint[0]*a/2)+2*cos
26         (kpoint[1]*a*sqrt(3)/2-kpoint[0]*a/2);
27
28     return gk
29
30 def hk(kpoint, a):
31     hk = exp(2j*a/sqrt(3)*kpoint[1])+exp(-1j*a*kpoint[1]/sqrt(3))*2*cos(a*
32         kpoint[0])
33
34     return hk
35
36 nklist=4
37
38 #DEFINITION DES VECTEURS RECIPROQUE
39 kd = (4*pi)/(sqrt(3)*a);
40 b1=[kd*sqrt(3)/2,kd/2,0.]
41 b2=[0., kd,0.]
42
43 klist=np.zeros((nklist,3))
44
45 klist[0]=[0.,0.,0.] # Gamma point
46 klist[1]=[0.5*y for y in b1]; # M point
47 klist[2]=[(2.0/3.)*x-y*1./3. for x, y in zip(b1,b2)] # K point
48 klist[3]=[0.,0.,0.] # Gamma point
49 ndiv=np.zeros(3,int)
50
51 ndiv[0]=12
52 ndiv[1]=15
53 ndiv[2]=20
54
55 listvalp=[]
```

```

54 listdist=[]
55 ik=0
56 c=0
57 while ik < nklist-1:
58     for nk in xrange(0,ndiv[ik]) :
59         kpoint=klist[ik]+nk*(klist[ik+1]-klist[ik])/ndiv[ik]
60         print kpoint[0], kpoint[1], kpoint[2]
61         A = Eb+lambdai*gk(kpoint,a)
62         B = lambda0*fk(kpoint,a)+lambda2*hk(kpoint,a)
63         C = lambda0*fk(kpoint,a).conjugate()+lambda2*hk(kpoint,a).conjugate
64             ()
65         D = En+lambdai*gk(kpoint,a);
66         # Definition de la matrice H
67         H = matrix([[A,B],[C,D]]);
68         # calcul des valeurs propres de H
69
70         valp = np.linalg.eigvals(H);
71         #print valp
72         listvalp.append(valp.real)
73
74         c=c+1
75         listdist.append(c)
76     ik=ik+1
77 plot(listdist,listvalp)
78 show()

```

---

## XI.2 Calcul de la densité d'état

---

```
1  #!/usr/bin/python2.7
2  from scipy.integrate import*
3  from pylab import *
4  import pylab
5  npt=60.
6
7  listE=[]
8
9  f = open("bands.dat", 'r')
10 E1=f.read()
11 # les valeurs de l energie en chaine de caractere
12 E2 = E1.split( );
13 #conversion de lenergie en double
14 E2 = [float(i) for i in E2]
15
16 E_min=-21.
17 E_max=11.
18 ndiv=100
19 Dos=np.zeros(ndiv,int)
20 dE=(E_max-E_min)/ndiv
21
22 E_x=np.zeros(ndiv,float)
23
24 for i in xrange(0,ndiv-1):
25     E_x[i]=E_min+i*dE+dE/2.0
26     for E in E2:
27         if E_min+i*dE<=E<E_min+(i+1)*dE:
28             Dos[i]=Dos[i]+1
29 E_x[ndiv-1]=E_min+(ndiv-1)*dE+dE/2.0
30
31 Dos=Dos/npt
32 ax=plt.subplot(1,1,1)
33 ax.set_title('DOS de BN')
34 ax.set_ylabel(' ')
35 plot(E_x,Dos)
36 show()
```

---

### XI.3 Exemple d'un fichier d'entrée de quantum Espresso

---

```
&control
  calculation='scf'
  pseudo_dir = './',
  prefix='wz-ZNO',
  verbosity = 'high' ,
  wf_collect = .true. ,
/
&system
  ibrav = 4,
  celldm(1)=5.92458974563215
  celldm(3)=3.375761168052885
  nat= 2, ntyp= 2,
  ecutwfc = 120.0,
/
&electrons
  diagonalization='david'
  mixing_mode = 'plain'
  mixing_beta = 0.6
  conv_thr = 1.0d-8,
/
ATOMIC_SPECIES
Zn 1. Zn.pw-mt_fhi.UPF
O 1. O.pw-mt_fhi.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Zn 0.333333333 0.666666666 0.0762570
O 0.000000000 0.000000000 0.0
K_POINTS (automatic)
6 6 1 0 0 0
```

---

## Bibliographies

---

- [1] L. Wirtz, A. Marini, M. Grüning, C. Attaccalite, G. Kresse, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 189701 (2008)
- [2] Martin Richard *Electronic Structure*, (2005) Library of Congress
- [3] Yvelin GIRET, Pierre HIREL *Structure de bandes électronique*, (2004) Université de Rennes 1
- [4] Paul GIRAUD, *Study of the Electronic Structure of hexagonal Boron Nitride on Metals Substrates*, (2012) Université des Sciences et Technologies Lille 1
- [5] Zouhair SOFIANI, *Contributions à l'étude des propriétés optiques non-linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO*, (2007) Université d'Angers, Université d'Ibn Tofail
- [6] R. Leitsmann, W. G. Schmidt, P. H. Hahn, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **71**, 195209 (2005)
- [7] E. K. Chang, E. L. Shirley, and Z. H. Levine, *Phys. Rev. B* **65**, 035205 (2001)
- [8] E. Luppi, H. Hübener, and V. Véniard, *Phys. Rev. B* **82**, 235201 (2010)
- [9] M. Bernardi, M. Palummo, and J. C. Grossman, *Nano Letters* **13**, 3664 (2013)
- [10] G. D. Scholes and G. Rumbles, *Nature materials* **5**, 683 (2006)
- [11] N. Kumar, S. Najmaei, Q. Cui, F. Ceballos, P. M. Ajayan, J. Lou, and H. Zhao, *Phys. Rev. B* **87**, 161403 (2013)
- [12] Y. Li *et al.*, *Nano Letters* **13**, 3329 (2013)
- [13] L. M. Malard, T. V. Alencar, A. M. Barboza, K. F. Mak, and A. M. de Paula, *Phys. Rev. B* **87**, 201401 (2013)
- [14] G.Y. Guo and J.C. Lin, *Phys. Rev. B* **72**, 075416 (2005)
- [15] V. A. Margulis, E. Muryumin, and E. Gaiduk, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 195302 (2013)
- [16] M. L. Trolle, G. Seifert, and T. G. Pedersen, "Theory of second harmonic generation in few-layered MoS<sub>2</sub>," (2013), arXiv: 1310.0674
- [17] K. S. Virk and J. E. Sipe, *Phys. Rev. B* **80**, 165318 (2009)
- [18] B. Kirtman, F. L. Gu, and D. M. Bishop, *The Journal of Chemical Physics* **113**, 1294 (2000)