



UNIVERSITE DE RENNES 1

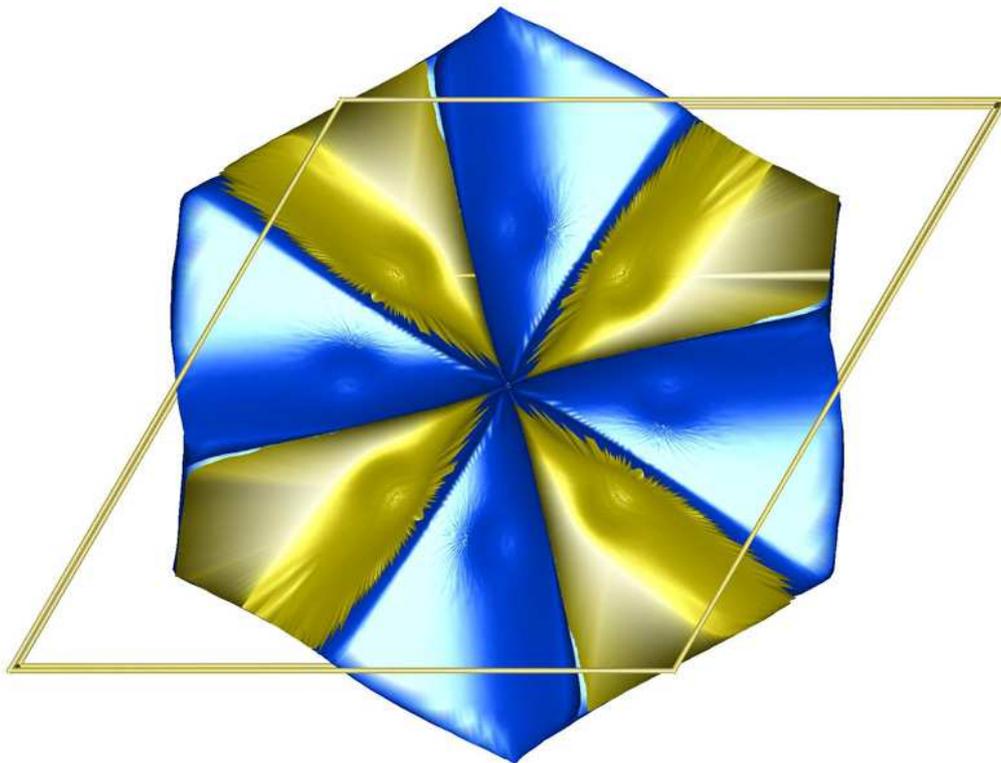


U.F.R. SPM
Structure et Propriétés de la
Matière

GMCM

Groupe Matière
Condensée et Matériaux
UMR CNRS 6626

ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DE NANOTUBES DE NITRURE DE BORE



Stage de DEA - Master 2^e année
Spécialité Physique, Mention Physique et Interfaces

Pierre HIREL
Université de Rennes 1
Année 2004-2005

FICHE DE SYNTHÈSE

STAGIAIRE : M. HIREL Pierre Mail : hirel.pierre@gmail.com
Université de Rennes 1 – Master 2^e année Physique – Année 2004/2005

MAITRE DE STAGE : M. ARNAUD Brice
UFR Structure et Propriétés de la Matière
Groupe Matière Condensée et Matériaux – UMR CNRS 6626
Campus de Beaulieu, Bâtiment 11A, bureau 101
☎ 02.23.23.64.95. Mail : brice.arnaud@univ-rennes1.fr

NATURE DU STAGE : Stage d'initiation à la Recherche, Master Physique 2^e année
Etude théorique et numérique, modélisation, bibliographie

TRAVAUX EFFECTUES :

- Apprentissage du formalisme des fonctions de Green, approximation GW, réponse optique d'un solide, effets excitoniques
- Utilisation des programmes ABINIT, PAW
- Développement de codes FORTRAN90
- Etude des propriétés opto-électroniques du nitrure de bore en phase hexagonale, et d'un nanotube de nitrure de bore

RESULTATS : Le projet portait sur l'étude des propriétés opto-électroniques des nanotubes de nitrure de bore. L'étude du feuillet isolé et du nanotube ayant présenté des difficultés, tous les résultats attendus n'ont pu être obtenus. Néanmoins des propriétés intéressantes concernant les propriétés excitoniques dans le nitrure de bore, ainsi que la relaxation structurale du nanotube, ont permis de mieux comprendre les mécanismes entrant en jeu dans ces phénomènes.

SOMMAIRE

Fiche de synthèse.....	3
Table des figures	9
Introduction	11

PREMIERE PARTIE **LE NITRURE DE BORE :** **DU SOLIDE AU FEUILLET ISOLE**

1 Le nitrure de bore en phase hexagonale	15
1-1 Paramètres structuraux	
1-2 Structure de bandes LDA	
1-2.a – La méthode PAW	
1-2.b – Réseau réciproque et structure de bandes LDA	
1-3 Structure de bandes de quasi-particules : l'approximation GW	
1-4 Les propriétés optiques	
1-4.a – La réponse linéaire ou RPA	
1-4.b – Les effets excitoniques	
1-4.c – Spectre optique du nitrure de bore hexagonal	
2 Vers le feuillet isolé	23
2-1 Tentatives pour obtenir un feuillet isolé	
2-1.a – Expression de l'énergie des orbitales p_z en liaisons fortes	
2-1.b – Calculs LDA sur le feuillet isolé	
2-1.c – Les états du vide et la confrontation avec la structure LDA	
2-2 Evolution des propriétés optiques avec l'isolement du feuillet	
2-3 Structure de bandes de quasiparticules	

SECONDE PARTIE
LES NANOTUBES DE NITRURE DE BORE

1 Présentation des nanotubes	31
1-1 Etablissement des paramètres structuraux	
1-2 Incidence du repliement	
1-3 Chiralité des nanotubes	
1-4 Considérations sur la synthèse des nanotubes de BN	
2 Etude du nanotube armchair (4,4).....	35
2-1 Paramètres structuraux et relaxation	
2-2 Structure de bandes en liaisons fortes et LDA	
2-3 Structure de bandes de quasi-particules	
Récapitulatif des gaps calculés	41
Conclusion	43
Remerciements	45

ANNEXES

=====

Annexe A : Théories utilisées en modélisation et calcul numérique	47
A-1 La théorie de la fonctionnelle de la densité	
A-1.a - Le théorème de Hohenberg et Kohn et ses conséquences	
A-1.b - L'approximation de la densité locale (LDA)	
A-1.c - Principes de dynamique moléculaire	
A-1.d - L'approche des pseudopotentiels	
A-1.e - L'approche PAW	

A-2	L'approche GW	
A-2.a	- La théorie des fonctions de Green	
A-2.b	- La self-energy Σ : l'approximation GW	
A-2.c	- Le potentiel dynamiquement écranté W : modèle de plasmons-pôles	
A-2.d	- Pour résumer	
A-3	Calcul des propriétés optiques	
A-3.a	- Expression de la constante diélectrique dans le cadre de la théorie réponse linéaire ou approximation de la phase aléatoire (RPA)	
A-3.b	- Au-delà de la RPA : prise en compte des effets excitoniques	

Annexe B : Programmes utilisés.....67

B-1	Le programme ABINIT
B-2	Le programme PAW
B-3	Les programmes GW et EXCITON
B-4	Le programme InteGriTy
B-5	Crédits calcul
B-6	Grandeurs liées à la convergence

Annexe C : Calcul de l'expression de l'énergie des orbitales p_z par une méthode de liaisons fortes.....71

Annexe D : Programmes FORTRAN75

D-1	Calcul de l'énergie des orbitales p_z pour le feuillet isolé de nitrure de bore par une méthode simple de liaisons fortes
D-2	Calcul de la structure de bandes d'une cellule vide
D-3	Calcul des positions atomiques pour n'importe quel nanotube (n,m) de carbone ou de nitrure de bore par enroulement d'un feuillet
D-4	Calcul de l'énergie des orbitales p_z pour des nanotubes armchair et zig-zag de nitrure de bore par une méthode simple de liaisons fortes

Annexe E : Nanogalerie.....89

E-1	De la rosée sur les nanotubes de carbone
E-2	Nanoflowers

Bibliographie91

TABLE DES FIGURES

<i>Couverture – Représentation graphique des bassins atomiques du nanotube de nitrure de bore (4,4) non relaxé.</i>	
<i>Fig.I-1.1 – Le nitrure de bore hexagonal</i>	15
<i>Fig.I-1.2 – Le réseau réciproque du hBN</i>	17
<i>Fig.I-1.3 – Structures de bandes LDA et GW du hBN</i>	18
<i>Fig.I-1.4 – Représentation schématique d'un exciton</i>	20
<i>Fig.I-1.5 – Fonction diélectrique du hBN</i>	21
<i>Fig.I-1.6 – Probabilité de présence de l'électron relativement à un trou localisé sur un atome d'azote pour l'exciton à 5,78 eV du hBN</i>	22
<i>Fig.I-2.1 – La maille élémentaire du feuillet isolé</i>	23
<i>Fig.I-2.2 – Structures de bandes LDA pour plusieurs distances interfeuillet</i>	24
<i>Fig.I-2.3 – Structure de bandes LDA du feuillet, superposée avec la structure de bandes en liaisons fortes et celle d'une cellule vide</i>	25
<i>Fig.I-2.4 – Fonction diélectrique du feuillet isolé</i>	26
<i>Fig.II-1.1 – Représentation schématique des indices chiraux d'un nanotube et quantification du vecteur d'onde</i>	32
<i>Fig.II-1.2 – Exemples de nanotubes armchair, zig-zag et chiral</i>	33
<i>Fig.II-2.1 – Le nanotube de nitrure de bore (4,4)</i>	35
<i>Fig.II-2.2 – Le BNNT (4,4) avant et après relaxation structurale</i>	36
<i>Fig.II-2.3 – La zone de Brillouin du nanotube (4,4)</i>	37
<i>Fig.II-2.4 – Structures de bandes en liaisons fortes et LDA du BNNT (4,4) non relaxé</i>	37
<i>Fig.II-2.5 – Structures de bandes LDA pour les BNNT (4,4) relaxé et non relaxé</i>	38
<i>Fig.II-2.6 – Représentation de fonctions d'onde du BNNT (4,4)</i>	39
<i>Fig.II-2.7 – Structures de bandes LDA et GW du nanotube (4,4) non relaxé</i>	40

Introduction

Au vu de ses succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique du solide à la chimie moléculaire. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de méthodes de calcul complexes, permettant ainsi de rendre compte toujours plus précisément des résultats expérimentaux.

Parmi les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70. L'arrivée d'algorithmes de dynamique moléculaire grâce notamment à Roberto Car et Michelle Parinello dans les années 80, ont permis l'étude de la dynamique des réactions chimiques et la relaxation structurale des matériaux. Enfin, des approches de type quasi-particules comme l'approximation GW, qui ont pu être implémentées numériquement dans les années 90, ont permis de rendre compte des états excités des systèmes, et d'inclure dans la réponse diélectrique des phénomènes subtils comme les effets excitoniques.

La physique du solide et des nanomatériaux est fortement corrélée aux avancées technologiques qui ont lieu dans les domaines de la micro et nanoélectronique. La bonne connaissance des propriétés des matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques, et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes. Parmi les matériaux prometteurs, les nanotubes ont suscité un très grand intérêt depuis leur découverte dans les années 90. Objets unidimensionnels, mécaniquement résistants, ils seraient des candidats idéaux pour bien des dispositifs, et une alternative alléchante à la recherche active de "low-k" et "high-k dielectrics" (matériaux à grande ou petite constante diélectrique, les matériaux actuels comme le silicium présentant des comportements changeants à basse dimensionnalité).

Un exemple de ces "nouveaux matériaux" est le nitrure de bore, qui n'avait pas fait l'objet d'études intensives pendant un moment, et qui agite aujourd'hui les foules. Ce soudain regain d'intérêt vient de la supposition, émise dès 1994, qu'après la découverte des nanotubes de carbone, des nanotubes de nitrure de bore pouvaient aussi exister ; et contrairement aux nanotubes de carbone qui peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs, ils présenteraient un gap constant quel que soit leur hélicité. Aujourd'hui encore, théorie et expérience ont du mal à s'accorder sur les propriétés exactes du nitrure de bore, qui pourtant sont cruciales et servent de point de départ à l'étude des nanotubes.

Ce stage s'est effectué au sein du Groupe Matière Condensée et Matériaux de l'UFR Structure et Propriétés de la Matière, sous l'égide de Brice Arnaud, Maître de Conférence à l'Université de Rennes 1. Il vise à l'étude des propriétés optiques et électroniques de nanotubes de nitrure de bore. Dans une première partie, nous reprendrons les résultats récemment obtenus par Brice Arnaud *et al.* afin d'expliquer les propriétés du nitrure de bore en phase hexagonale ; cet exposé servira également à présenter qualitativement les méthodes de calcul qui ont servi tout au long de ce stage. Ensuite, nous nous intéresserons à l'évolution de ces propriétés lorsque l'on passe à un système bidimensionnel, en isolant un feuillet de nitrure de bore. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons aux nanotubes, et verrons qu'ils peuvent être vus comme un feuillet enroulé sur lui-même. L'étude d'un nanotube particulier permettra de faire ressortir les propriétés générales de ces composés unidimensionnels.

PREMIERE PARTIE

LE NITRURE DE BORE :

DU SOLIDE AU FEUILLET ISOLE

1 Le nitrure de bore en phase hexagonale

Le nitrure de bore est un composé céramique existant sous plusieurs phases (cubique, hexagonale...). Il est étudié depuis de nombreuses années, et utilisé dans de nombreuses applications technologiques, du fait de ses propriétés exceptionnelles : haute conductivité thermique, excellente résistance aux chocs thermiques, isolant électrique et lubrifiant à hautes températures, font de lui un excellent candidat pour la fabrication de creusets, gaines de thermocouples... Ses propriétés exactes restent pourtant mal connues, comme nous allons le voir à travers la confrontation des différents résultats expérimentaux et théoriques.

Dans cette partie nous présenterons d'abord la structure du composé en phase hexagonale, puis nous exposerons les principes des méthodes utilisées dans le cadre de ce stage à travers l'étude des propriétés du nitrure de bore hexagonal. Ces méthodes serviront ensuite de base pour l'étude d'un feuillet isolé et des nanotubes.

1-1 Paramètres structuraux

Le nitrure de bore hexagonal (hBN) a une structure en feuillets qui ressemble beaucoup à celle du carbone graphite, il est d'ailleurs souvent appelé "graphite blanc". Dans un feuillet, les atomes d'azote (N) et de bore (B) sont hybridés sp², formant ainsi une structure hexagonale ou en "nid d'abeille". Les feuillets sont alternés, ainsi au-dessus d'un atome de bore se trouvera un atome d'azote, et inversement. Comme pour le graphite, il n'existe pas de liaison covalente entre les plans ; cependant ici la cohésion est assurée par des interactions ioniques comme nous le verrons plus loin. Nous avons représenté la maille élémentaire sur la figure I-1.1.

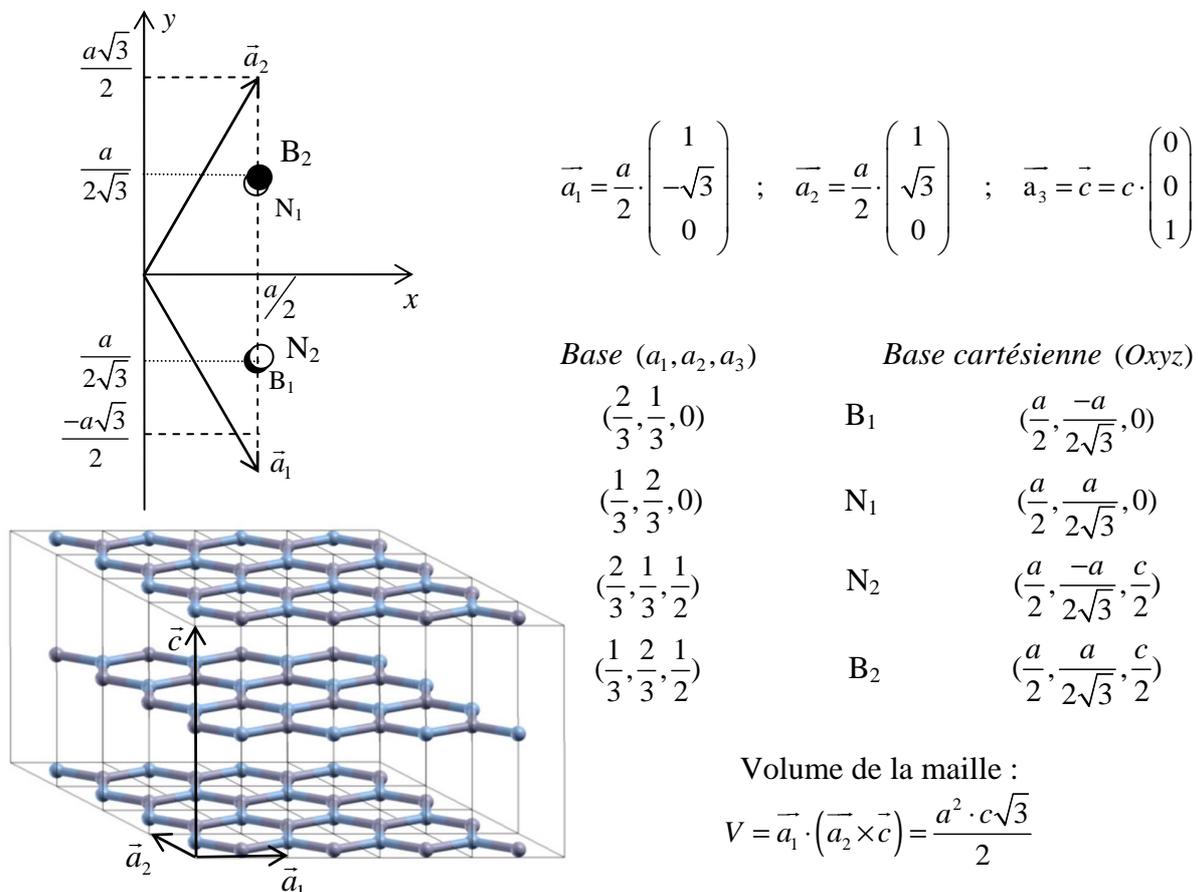


Fig.I-1.1 – Le nitrure de bore hexagonal.

1-2 Structure de bandes LDA

Nous présentons ici brièvement les méthodes utilisées à travers l'étude des propriétés du nitrure de bore hexagonal. Pour une description plus détaillée du formalisme et des programmes, se référer à l'annexe A.

1-2.a La méthode PAW

En première approche, nous nous sommes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est une théorie de l'état fondamental. Dans cette approche, le problème à N corps du solide est remplacé par un problème à un électron se mouvant dans un potentiel effectif, incluant le potentiel des ions, le terme classique de Hartree, et les autres interactions entre électrons, traduites à travers le potentiel d'échange-corrélation. Un modèle simple pour la modélisation de ce dernier est l'approximation de la densité locale (LDA) : connaissant le potentiel d'échange-corrélation par électron pour un gaz d'électrons homogène, on l'extrapole dans le cristal comme une simple fonctionnelle de la densité.

Deux méthodes dites *ab initio* (sans paramètre extérieur à ajuster) ont été utilisées pour le calcul des fonctions d'onde. Dans le cas des pseudo-potentiels, les états de cœur ne sont pas représentés. Le potentiel réel dans le cristal est remplacé par un potentiel lisse et variant doucement, qui ne correspond au potentiel réel qu'entre les atomes, et permet ainsi de rendre compte des états de valence ; proche des noyaux ce pseudo-potentiel n'est donc pas du tout représentatif des états de cœur. Le programme ABINIT, développé à l'Université de Louvain, exécute des calculs de dynamique moléculaire, essentiellement sur la base de théories de type pseudo-potentiel (bien qu'un module PAW soit en cours de développement).

La méthode PAW (Projector Augmented Waves), développée par P. Blöchl, modélise les états de cœur à partir des fonctions d'ondes pour un atome isolé ; elle suppose que ces états ne sont pas modifiés lorsqu'on place l'atome dans un composé (approximation des cœurs gelés). Contrairement aux méthodes de type pseudopotentiel, PAW permet donc de rendre compte aussi bien des états de cœur que des états de valence, d'où son appellation de méthode *all-electron*.

Nous avons effectué une relaxation des paramètres structuraux du nitrure de bore hexagonal avec PAW. La table I-1.1 rassemble les résultats obtenus, et les compare avec ceux provenant d'autres méthodes, notamment des méthodes de type pseudo-potentiel. Toutes sous-estiment les paramètres de maille par rapport à l'expérience ; c'est une des faiblesses connues des calculs basés sur l'approximation de la densité locale. Dans la suite, nous avons utilisé les valeurs données par l'expérience : $a = 4,73 \text{ \AA}$ et $c = 12,5818 \text{ \AA}$.

	a (u.a.)	c (u.a.)
Ref. [25] (Pseudo-potentiel)	4,70	12,24
Ref. [26] (Pseudo-potentiel)	4,70	12,17
Ref. [27] (Pseudo-potentiel)	4,68	12,20
Ref. [28] (Pseudo-potentiel)	4,70	12,25
Ref. [29] (Liaisons fortes)	4,71	12,57
Calculés ici (PAW)	4,72	12,27
Ref. [30] (Expérimental)	4,73	12,5818

Table.I-1.1 – Paramètres structuraux du nitrure de bore hexagonal, calculés par différentes méthodes ou mesurés expérimentalement.

Les calculs menés donnent accès aux fonctions d'ondes et à la densité électronique sur une grille de points \vec{k} de la zone de Brillouin. A partir de cette grille de densité, on peut effectuer une analyse topologique de Bader, qui consiste à découper l'espace en bassins atomiques en suivant le gradient de la densité ; on arrive ainsi à décompter le nombre d'électrons appartenant à chaque atome. Cette analyse montre un transfert de charges important de 2,16 électrons des atomes de bore vers ceux d'azote, montrant que le hBN est un composé fortement ionique. Cette différence de ionicité entre les deux éléments est responsable du gap.

1-2.b Réseau réciproque et structure de bandes LDA

Les structures de bande se traçant en fonction du vecteur d'onde \vec{k} , il nous faut définir le réseau réciproque du hBN. Les vecteurs de base peuvent être calculés à partir des vecteurs du réseau réel par la relation $\vec{b}_i = \frac{2\pi \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}{V}$, où i, j, k indiquent les vecteurs par permutation circulaire. On peut ainsi définir des points et des directions de haute symétrie, représentés sur la figure I-1.2.

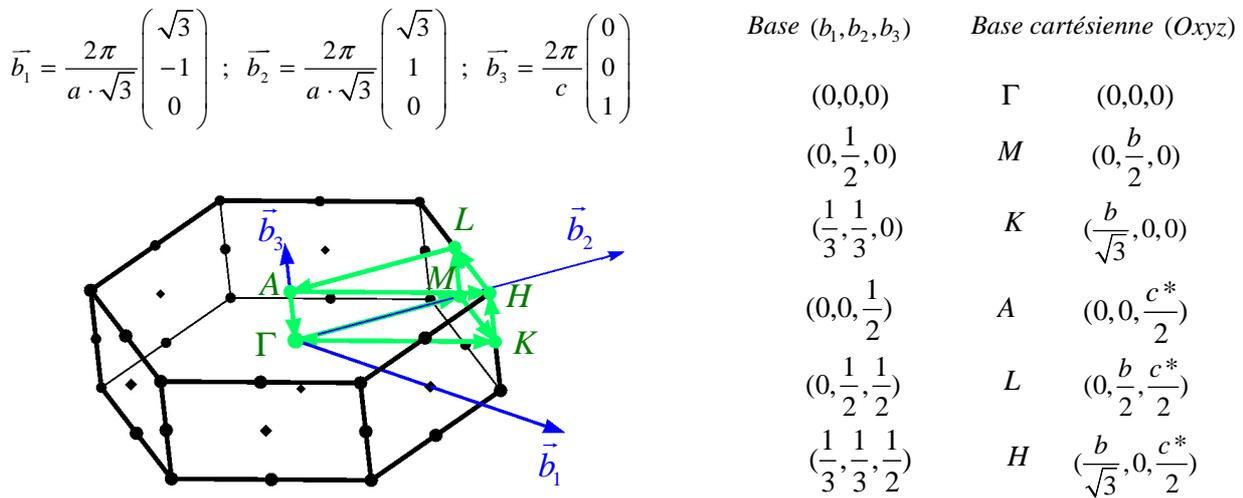


Fig.I-1.2 – Le réseau réciproque du nitrure de bore hexagonal, ses vecteurs de base et points de haute symétrie. En vert : la zone de Brillouin irréductible.

Nous avons tracé la structure de bandes du nitrure de bore hexagonal selon des directions de haute symétrie, avec PAW dans le cadre de l'approximation de la densité locale ; il s'agit de la structure en pointillés sur la figure I-1.3. On reconnaît l'état 2s des deux atomes d'azote, d'énergie très basse (environ -13 eV au point K) ; les bandes de valence σ , produit de l'hybridation sp^2 , et les états de type π qui sont des orbitales p_z pures. Les bandes σ et π se croisent sans se repousser, ce qui confirme qu'il n'y a pas d'hybridation entre elles. Cela fait au total 8 bandes remplies, ce qui est cohérent avec le nombre total d'électrons de valence dans la maille (3 par atome de bore et 5 par azote, soit 16 en tout). Pour ce qui concerne les états de conduction, on observe les bandes de type π^* , quasiment symétriques des bandes π par rapport au milieu du gap. La bande σ^* quant à elle, semble présenter un caractère onde plane en Γ (dispersion parabolique) ; elle sera référée par la suite comme l'état NFE (Nearly Free Electron). Le gap calculé dans le cadre de la LDA vaut 4,02 eV, et est indirect entre le maximum de la bande de valence (VBM) proche du point K , et le minimum de la bande de conduction en M . Le gap direct minimum est de 4,46 eV au point H.

Ce genre de structure de bandes peut s'observer expérimentalement, à partir d'expériences de photoémission par exemple. La LDA utilise la densité locale d'électrons pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation, et la confrontation avec l'expérience montre qu'elle sous-estime systématiquement les gaps des semi-conducteurs et isolants ; on serait donc tenté d'en chercher une version améliorée, comme les méthodes des gradients généralisés par exemple. Mais la DFT étant intrinsèquement une théorie de l'état fondamental, elle ne rendra jamais bien compte des états excités. Une théorie plus générale, permettant de rendre compte correctement de ces états excités, doit donc être formulée afin de rendre compte de la véritable structure de bandes.

1-3 Structure de bandes de quasi-particules : l'approximation GW

Dans notre recherche d'une bonne description des structures de bandes, nous nous sommes tournés vers l'approximation GW. Il s'agit d'une théorie des perturbations du problème à N corps, dans laquelle les électrons sont modélisés avec leur trou d'échange-corrélation ; l'image est comparable à l'approximation de Hartree-Fock, à l'exception que le potentiel coulombien de Hartree est remplacé par un potentiel dynamiquement écranté W , et que les corrélations sont prises en compte. L'électron et son trou d'échange-corrélation forment ainsi une quasi-particule. Dans cette approximation, la self-energy s'écrit comme le simple produit de convolution du propagateur de la quasi-particule (sa fonction de Green G) et du potentiel dynamiquement écranté W , d'où l'appellation d'approximation "GW" (voir annexe A-2). Le programme GW développé par Brice Arnaud effectue des calculs de propriétés électroniques basés sur cette méthode.

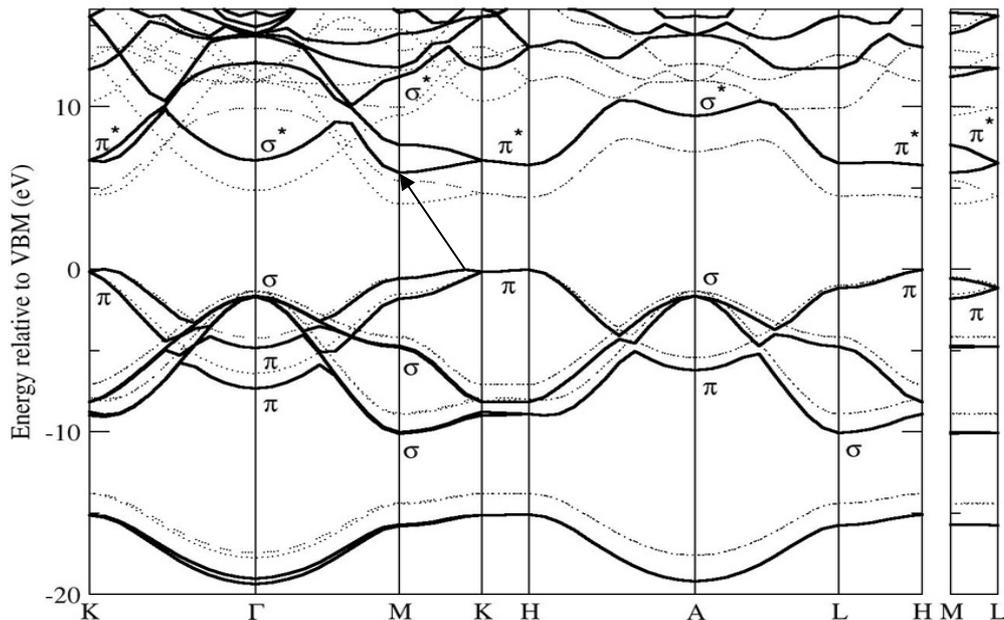


Fig. I-1.3 – Structures de bandes LDA (pointillés) et GW (ligne grasse) du hBN calculées par PAW, relativement au maximum de la bande de valence (VBM) qui est prise comme origine des énergies.

La figure (I-1-3) présente les structures de bandes LDA et GW calculées via le formalisme PAW. On observe que la correction GW augmente effectivement la valeur de la bande interdite d'environ 1,9 eV ; cette correction n'est pas une simple augmentation homogène, les changements des énergies dépendent de la localisation de la bande et du point \vec{k} considéré. Le gap GW obtenu est toujours indirect (flèche sur la figure I-1.3) ; sa valeur passe de 4,02 eV en LDA, à 5,95 eV en GW. Le gap direct minimum (en H) quant à lui, passe de 4,46 eV (LDA) à 6,47 eV (GW). C'est en bon accord avec d'autres calculs GW récents^[28], qui donnaient un gap GW de 6,04 eV et un gap direct minimum de 6,66 eV. Le gap expérimental n'a pas été clairement établi, l'interprétation des mesures attribuant au hBN selon les travaux menés un gap indirect de 3 eV^[32], ou même plus récemment un gap direct de 5,971 eV^[31].

1-4 Les propriétés optiques

L'interaction rayonnement-matière provoquera des transitions électroniques. La constante diélectrique du solide, qui peut être décomposée en une partie réelle et une partie imaginaire $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, va conditionner sa réponse suite à l'application d'un champ électrique ; son calcul passe par des approximations. Nous en calculerons d'abord les composantes dans le cadre de la réponse linéaire, puis nous verrons pourquoi il s'agit d'un modèle insuffisant pour décrire correctement le spectre optique réel.

1-4.a La réponse linéaire ou RPA

Dans le cadre de la réponse linéaire ou RPA (Random Phase Approximation), on montre (voir Annexe A-3) que la partie imaginaire de la fonction diélectrique s'écrit :

$$\epsilon_{2(\omega)} = \frac{4\pi^2}{\omega^2 V} \sum_{c,v,\vec{k}} \left| \langle c\vec{k} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | v\vec{k} \rangle \right|^2 \delta \left(E_{c(\vec{k})} - E_{v(\vec{k})} - \omega \right) \quad (\text{I-1.1})$$

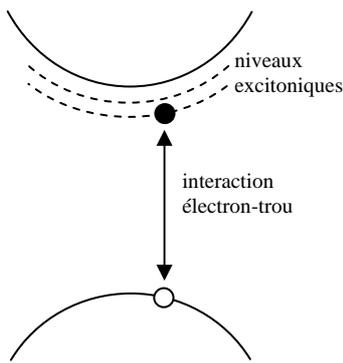
où les $c\vec{k}, v\vec{k}$ sont respectivement les états de conduction et de valence, $\vec{\epsilon}$ la polarisation du photon et ω son énergie, et \vec{p} l'impulsion de l'électron ; la somme est effectuée sur tous les points \vec{k} et sur tous les états de valence et de conduction. La fonction de Dirac δ assure la conservation de l'énergie : l'absorption ou l'émission du photon provoquera la transition électronique ; elle peut être remplacée par une fonction de forme gaussienne ou lorentzienne afin de tenir compte de la durée de vie des paires électron-trou, ou de l'échantillonnage fini de la zone de Brillouin par exemple. Cette partie imaginaire est très importante, car l'absorption optique du matériau en dépend directement. La partie réelle quant à elle, peut se calculer grâce à la relation de Kramers-Krönig :

$$\epsilon_{1(\omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} PP \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega' \epsilon_{2(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{I-1.2})$$

où PP désigne la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

L'approche RPA fait principalement l'approximation de négliger les interactions électron-trou (effets excitoniques). Ces effets apparaissant lorsqu'un électron est excité dans la bande de conduction, on s'attend à ce qu'ils modifient le spectre optique. La RPA reste donc un modèle simple, mais permet de calculer simplement la fonction diélectrique à partir des énergies des bandes calculées dans le cadre de la LDA ou de l'approximation GW.

1-4.b Les effets excitoniques



Lorsqu'un électron est promu dans la bande de conduction, il laisse un trou dans la bande de valence. Ce couple de particules, appelé exciton, interagit via l'interaction de Coulomb (écranée par la constante diélectrique du cristal) ; il forme un système de type hydrogénoïde avec ses propres niveaux, susceptible de modifier le spectre optique. La prise en compte de ces effets excitoniques aura ainsi tendance à décaler le spectre optique vers le rouge (basses énergies) et à faire apparaître des structures à des énergies inférieures au gap.

Il existe principalement deux types d'excitons : les excitons de Frenkel, pour lesquels l'électron et le trou sont fortement liés, et l'électron reste localisé près du trou ; et les excitons de Wannier-Mott, pour lesquels l'interaction entre l'électron et le trou est faible, et l'électron est très délocalisé par rapport au trou. Nous avons schématiquement représenté ces deux types d'excitons pour un réseau fictif sur la figure I-1.4.

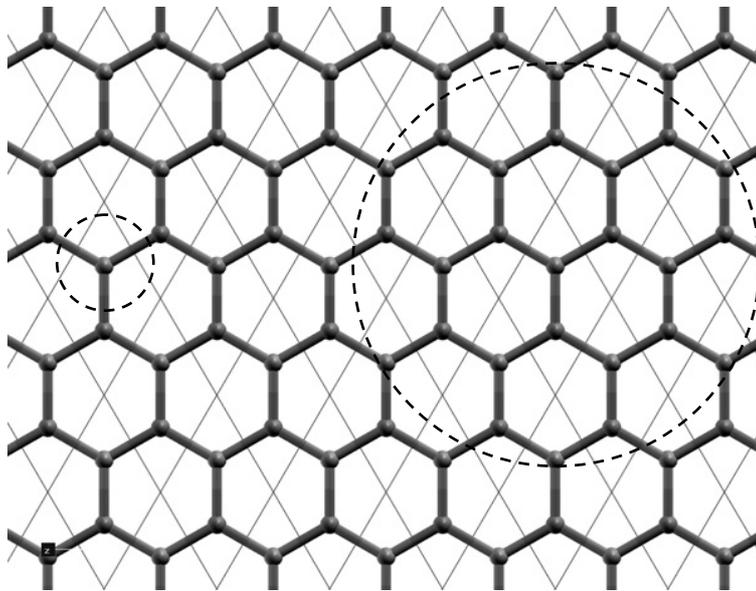


Fig.I-1.4 – Représentation schématique d'excitons ; à gauche : un exciton de Frenkel ; à droite : un exciton de Wannier-Mott.

Les excitons réels se placent souvent entre ces deux extrêmes, d'où la nécessité de recourir au formalisme des fonctions de Green. En l'absence de couplage avec des phonons, les états excités peuvent être vus comme une combinaison linéaire de paires de quasi-électrons et quasi-trous :

$$|\Psi^\lambda\rangle = \sum_{c,v,\vec{k}} A_{vc\vec{k}}^\lambda a_{c\vec{k}}^\dagger a_{v\vec{k}} |0\rangle \quad (\text{I-1.3})$$

où $|0\rangle$ est l'état fondamental du système, dans lequel on a créé un trou (supprimé un électron) dans une bande de valence à travers l'opérateur d'annihilation $a_{v\vec{k}}$, et créé un électron dans une bande de conduction à travers l'opérateur de création $a_{c\vec{k}}^\dagger$; les amplitudes $A_{vc\vec{k}}^\lambda$ sont obtenues en résolvant une équation de Schrödinger à deux particules effectives, issue de l'équation de Bethe-Salpeter (voir annexe A-3.c).

1-4.c Spectre optique du nitrure de bore hexagonal

Dans le cas du hBN, si l'on cherche les états pour lesquels les éléments de matrice $\langle c\bar{k} | \vec{\epsilon} | \bar{p} | v\bar{k} \rangle$ de l'équation I-1.1 sont nuls, on peut établir les règles de sélection suivantes pour les transitions optiques : pour une polarisation dans le plan d'un feuillet ($\vec{\epsilon} \perp \vec{c}$), les états initiaux et finaux doivent avoir la même symétrie (transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$) ; et pour une polarisation orthogonale aux plans des feuillets ($\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$), les états initiaux et finaux doivent être de symétries différentes ($\sigma \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \sigma^*$). Les pics correspondants sont représentés sur la figure I-1.5, pour des transitions entre niveaux allant de 0 à 20 eV ; en pointillés à gauche pour les états $c\bar{k}, v\bar{k}$ calculés en LDA, et en traits pleins à droite pour les énergies GW. Comme attendu dans le cadre de la RPA, il n'y a pas de réponse du solide pour des énergies inférieures au gap. Les feuillets n'étant en réalité pas infiniment éloignés, les vecteurs d'onde \bar{k} ne seront pas tous contenus exactement dans le plan et apporteront une contribution non nulle, ce qui donne la structure visible entre 4 et 8 eV (en bas, Fig.I-1.5), que l'on s'attend à voir disparaître dans le cas d'un feuillet isolé. On note que le principal effet de l'approximation GW est de décaler le spectre vers les hautes énergies, mais l'aspect du spectre reste globalement le même, on retrouve les mêmes structures qu'en LDA. La comparaison avec le spectre expérimental (cercles) montre que le spectre calculé en RPA-LDA est trop basse en énergie, tandis que le spectre RPA-GW est trop haut ; ces deux approches sont donc toutes deux insuffisantes pour rendre compte du spectre réel.

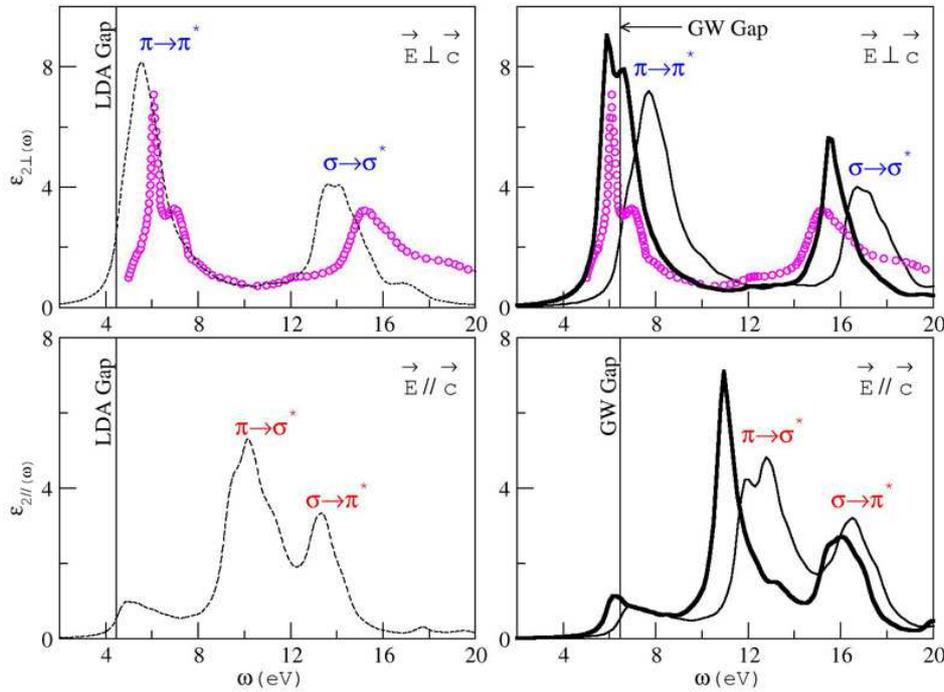


Fig.I-1.5 – Partie imaginaire de la constante diélectrique du hBN. En haut : composante dans le plan du feuillet ($\vec{E} \perp \vec{c}$) ; en bas : composantes perpendiculairement aux feuillets ($\vec{E} \parallel \vec{c}$). A gauche (courbe tiretée) : LDA-RPA ; à droite (trait plein fin) : GW-RPA. Courbe en gras : GW avec prise en compte des effets excitoniques. Les mesures expérimentales^[38] sont présentées.

Nous avons représenté en gras à droite sur la figure I-1.5 la fonction diélectrique avec prise en compte des effets excitoniques. Pour un champ électrique polarisé dans le plan du feuillet ($\vec{\epsilon} \perp \vec{c}$, en haut à droite), on observe un pic proéminent situé sous le gap, qui ne peut être interprété que comme un exciton. Une étude plus détaillée montre qu'il est en fait constitué de quatre pics excitoniques, d'énergies 5.75, 5.78, 5.82 et 5.85 eV ; compte tenu du gap direct minimum calculé dans le cadre de l'approximation GW (6,47 eV), on en déduit que ces excitons ont une énergie de liaison de 0,72 eV. On peut également calculer le module au carré $|\Psi^{\lambda}|^2$ de la fonction d'onde excitonique (I-1.3), qui dépend des coordonnées de l'électron et du trou ; pour une position fixée du trou on peut ainsi représenter la distribution relative de l'électron, afin d'avoir une idée de la délocalisation de l'exciton, et d'établir son caractère. La figure I-1.6 trace une telle probabilité pour le pic excitonique à 5.78 eV, avec un trou localisé sur un atome d'azote, et montre que l'exciton reste fortement localisé sur les atomes de bore premiers voisins de l'atome d'azote ; de plus il reste localisé dans le même feuillet. Cette forte localisation, de pair avec la grande énergie de liaison (0,72 eV), montrent qu'il s'agit d'un exciton de type Frenkel. L'analyse des autres pics montre qu'ils sont également de cette nature. Cela établit clairement le caractère prédominant des effets excitoniques dans le spectre du hBN, et l'on peut s'attendre à ce qu'ils jouent également un rôle important dans le feuillet isolé, et *a fortiori* dans les nanotubes de nitrure de bore.

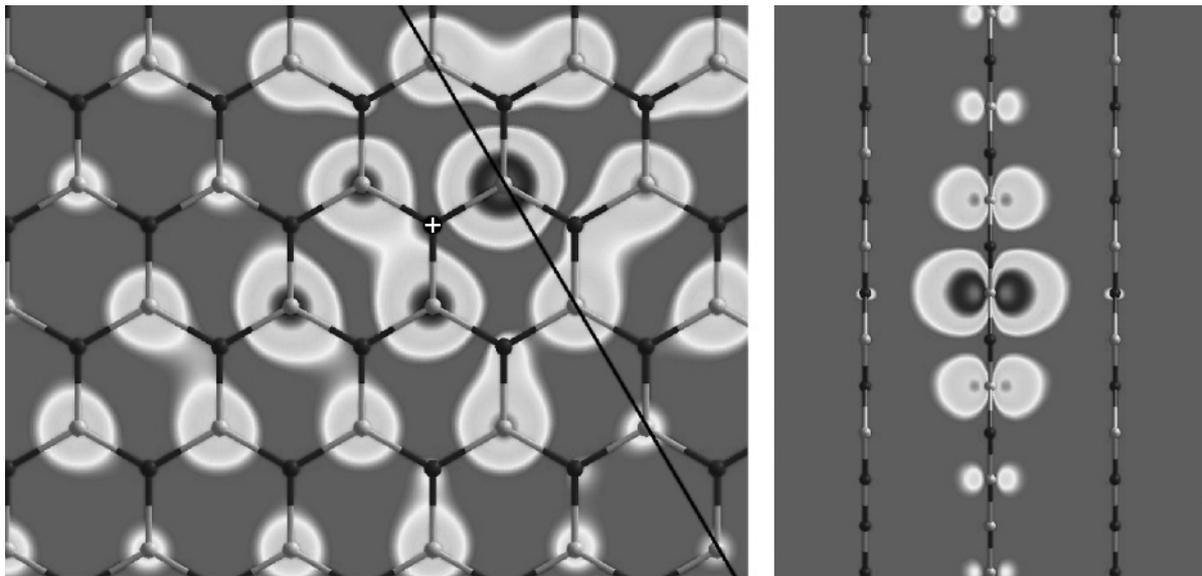


Fig.I-1.6 – Probabilité de présence de l'électron pour l'exciton à 5,78 eV, relativement à un trou localisé sur un atome d'azote (marqué "+"). A gauche : coupe d'un feuillet ; à droite : coupe de plusieurs feuillets selon la ligne tracée à gauche.

2 Vers le feuillet isolé

La modélisation du feuillet isolé est de première importance, puisqu'il nous servira de base à l'étude des nanotubes ; en effet comme nous le verrons dans la Partie II, les nanotubes peuvent être vus comme des feuillets enroulés sur eux-mêmes. On peut donc s'attendre à ce que les propriétés optiques et électroniques des nanotubes de grands diamètres tendent vers celles du feuillet isolé. Plusieurs approches sont possibles afin de modéliser un feuillet isolé de nitrure de bore, nous verrons qu'aucune n'est pleinement satisfaisante. Pour tenter d'approcher le feuillet isolé, qui est idéalement purement bidimensionnel, nous présentons d'abord la structure prévue par un modèle simple de liaisons fortes, puis nous le comparerons avec des calculs *ab initio* effectués avec la méthode PAW. A partir du feuillet isolé obtenu, nous opérerons une analyse des propriétés optiques au simple niveau RPA. Enfin, des calculs GW permettront de tracer la structure de bandes de quasi-particules.

2-1 Tentatives pour obtenir un feuillet isolé

2-1.a Expression de l'énergie des orbitales P_z en liaisons fortes

La méthode des liaisons fortes permet une étude qualitative de la structure électronique d'un composé ; il s'agit de modéliser les fonctions d'onde par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO). Selon le degré d'élaboration du modèle, d'autres approximations peuvent être faites. Nous nous sommes limité ici pour le feuillet isolé de nitrure de bore, aux seules orbitales p_z , et nous n'avons tenu compte des recouvrements d'orbitales qu'entre premiers voisins. En raison des conventions utilisées pour indiquer les nanotubes (voir Partie II), nous avons utilisé une maille différente (représentée sur la figure I-2.1), mais cela n'influe absolument pas sur les résultats. Le détail du calcul est reporté en annexe C, et l'expression de l'énergie pour ce système modèle s'exprime en fonction du vecteur d'onde :

$$E_{(\vec{k})}^{\pm} = \frac{-\gamma s_0 f_{(\vec{k})} \mp \sqrt{\Delta^2 + (\gamma^2 - \Delta^2 s_0^2) f_{(\vec{k})}^2}}{1 - s_0^2 f_{(\vec{k})}} \quad (\text{I-2.1})$$

où $f_{(\vec{k})} = 3 + 2\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2\cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2))$ est une fonction qui restreint le calcul aux seuls premiers voisins, γ est l'intégrale de saut entre orbitales de premiers voisins, s_0 est l'intégrale de recouvrement entre orbitales voisines, et Δ est la moitié de la différence entre les énergies des p_z des atomes de bore et d'azote (soit la moitié de la valeur du gap ionique). Ce résultat n'est pas vraiment exploitable en soi ; les liaisons fortes étant un modèle semi-empirique, les paramètres γ , s_0 et Δ devront être ajustés sur un modèle *ab initio* ou sur un résultat expérimental.

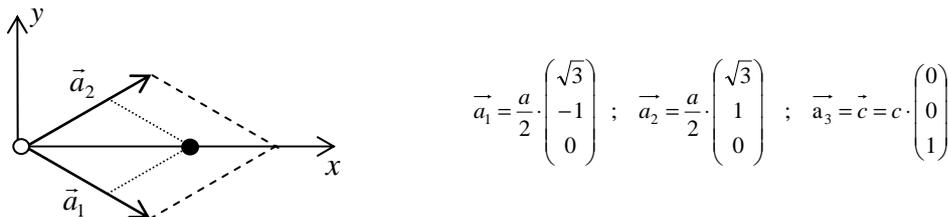


Fig.I-2.1 – La maille élémentaire utilisée pour les calcul en liaisons fortes du feuillet isolé, et pour indiquer des nanotubes.

2-1.b Calculs LDA sur le feuillet isolé

Les calculs *ab initio* utilisant la périodicité du réseau dans les trois directions, il faut trouver un moyen de modéliser un feuillet isolé. L'approche qui paraît naturelle est d'écartier simplement les feuillets de nitrure de bore jusqu'à ce que les interactions entre eux soient négligeables, mais cette approche se révèle en fait trop dispendieuse en heures de calculs : en effet, le nombre d'ondes planes explose rapidement lorsque l'on augmente la taille de la cellule, du fait des 4 atomes présents dans la maille...

En travaillant avec un feuillet unique, contenant donc un atome de bore et un d'azote par maille, on va fortement limiter le nombre d'ondes planes nécessaires à la modélisation de la fonction d'onde ; les temps de calcul s'en sont ainsi trouvés largement diminués. La figure (I-2.-2) montre les structures de bandes LDA obtenues avec PAW, pour plusieurs distances entre les feuillets. On observe une rapide convergence des bandes de valence lorsqu'on augmente cette distance, mais également de nouvelles bandes de conduction, qui présentent un fort caractère onde plane, tout comme la bande NFE précédemment décrite. L'énergie des bandes de conduction tend à diminuer lorsqu'on écarte les feuillets. Le gap enfin, augmente avec la distance ; il passe de 4,02 eV pour le hBN à 4,55 eV pour le feuillet isolé. Sa nature change également : on passe d'un gap indirect pour le hBN, à un gap direct en K lorsqu'on écarte les feuillets (flèches sur la figure I-2.2).

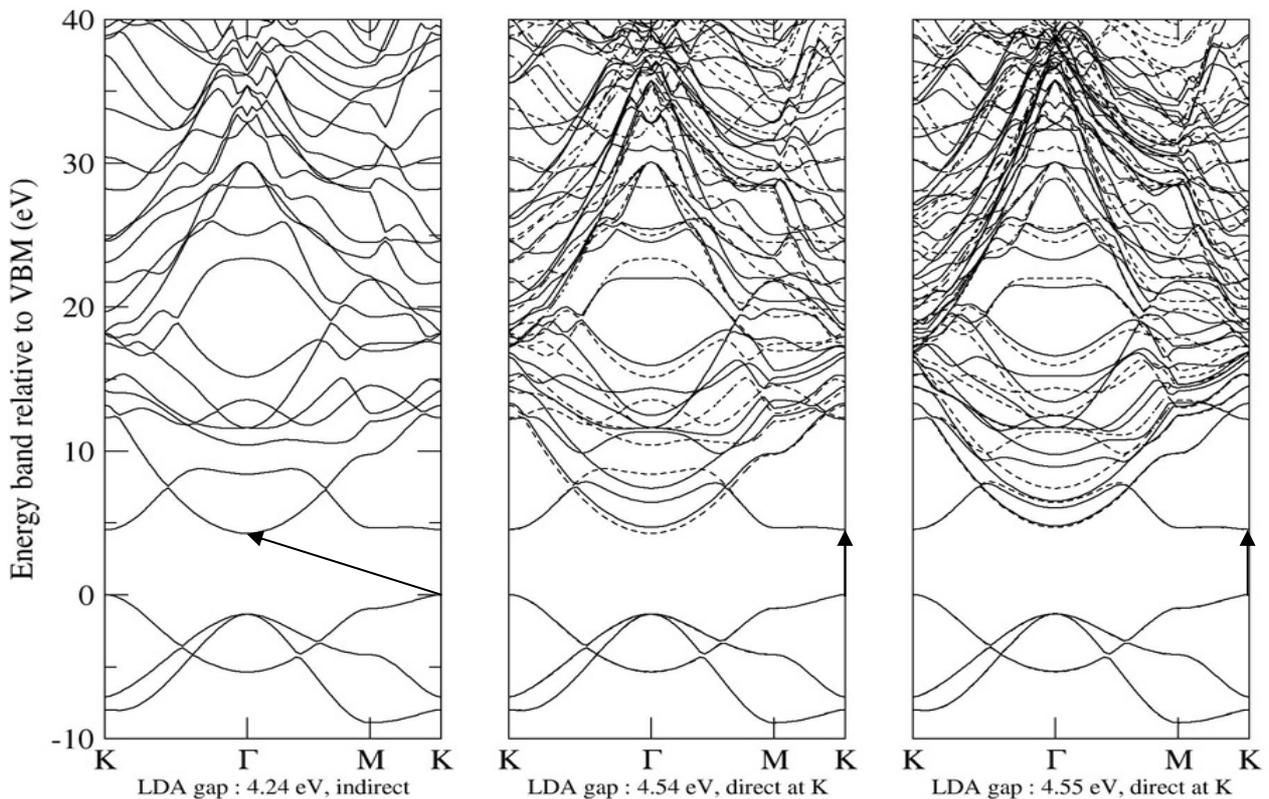


Fig.I-2.2 – Structure de bandes d'un feuillet de nitrure de bore, avec un écartement entre feuillets respectivement égal à deux, trois et quatre fois la distance $c/2$ entre feuillets de la structure hexagonale (soit environ 6,64, 9,96 et 13,28 Å). Calcul PAW/LDA de la structure pour 40 bandes, nécessitant respectivement 660, 1300 et 2100 ondes planes. A chaque fois la structure précédente est superposée en pointillés.

Certaines publications^[18] utilisent une distance entre les feuillets de 6 Å, correspondant sur la figure (I-2.2) à la structure de gauche. Or, on voit clairement qu'en écartant encore plus les feuillets non seulement la structure change radicalement (surtout les bandes de conduction, et notamment la bande NFE en Γ), mais la valeur et la nature du gap LDA également.

X. Blase *et al.*^[21] ont établi qu'une distance de 11,5 Å était un minimum pour converger les énergies des premières bandes de conduction, malheureusement nous n'avons pas pu aller jusque là dans le cadre de ce stage, en raison du temps de calcul qui aurait été nécessaire. Au final nous avons choisi de travailler par la suite sur des feuillets écartés de 9,96 ou 13,28 Å selon les temps de calcul nécessaires, sachant qu'aucune des deux structures ne reflète réellement le comportement d'un feuillet parfaitement isolé.

2-1.c Les états du vide et la confrontation avec la structure LDA

La plus basse bande de conduction en Γ semblant présenter un fort aspect onde plane, nous avons cherché à modéliser la structure de bandes d'un réseau vide. Cela se fait en considérant une onde plane, de la forme $\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ où m^* est la masse effective de l'électron, et en repliant les bandes dans la première zone de Brillouin : $E_{(\vec{k})} = E_{(\vec{k}+\vec{G})}$. A l'aide de programmes FORTRAN (cf annexe D, programmes D-1 et D-2), nous avons ajusté la structure en liaisons fortes des orbitales p_z et la structure de bandes d'une cellule vide sur la structure de bandes obtenue dans le cadre de la LDA pour un écartement de 13,28 Å entre les feuillets (Fig.I-2.3).

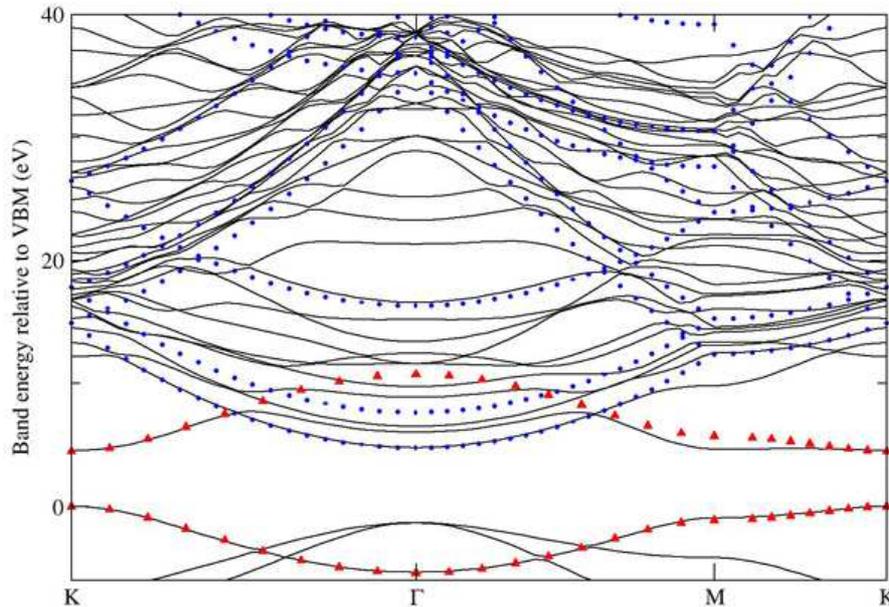


Fig.I-2.3 – Traits plein en noir : structure de bandes LDA d'un feuillet de nitrure de bore, avec un écartement entre feuillets de 13,28 Å ; triangles rouges : structure des bandes p_z en liaisons fortes pour un feuillet isolé (paramètres utilisés pour fitter à la structure LDA : $\Delta=2,24$, $\gamma=2,51$ et $s=0,01$) ; points bleus : structure de bandes d'une cellule vide de la taille de même dimensions que la cellule utilisée en LDA, et en prenant une masse effective de l'électron $m^* = 1,05m_e$.

Le modèle de liaisons fortes reproduit assez fidèlement la bande p_z liante, en revanche l'antiliante est très mal reproduite dans une zone assez large autour de Γ et autour de M , ce qui montre qu'il s'agit d'un modèle insuffisant pour décrire les bandes de conduction du hBN. En revanche, la structure de cellule vide reproduit extrêmement fidèlement cette bande, ce qui confirme qu'il s'agit bien d'un état de type électron quasiment libre. Les autres bandes de ce modèle ressemblent également fortement à d'autres bandes de conduction.

Cette comparaison montre que la nature de ces bandes est hautement complexe, puisqu'il doit s'agir de bandes antiliantes hybridées avec des ondes planes...

2-2 Evolution des propriétés optiques avec l'isolement du feuillet

Les feuillets interagissant dans la structure hexagonale, on peut s'attendre à des changements notables lorsqu'on s'intéresse à la réponse optique d'un feuillet simple. Nous avons effectué le calcul des propriétés optiques dans l'approche RPA-LDA pour la simple structure à deux atomes par maille, pour les différents écartements (excepté 13,28 Å qui nécessitait un trop grand nombre d'ondes planes).

Le spectre optique change quelque peu par rapport à la phase volumique. Comme on l'a vu, une distance de 6,64 Å entre les feuillets est insuffisante, son spectre optique n'est donc pas très pertinent dans le cadre de l'étude du feuillet isolé. Nous nous limiterons donc à la comparaison entre phase volumique et feuillets écartés de 9,96 Å (respectivement les spectres en traits pleins et pointillés sur la Fig. I-2.4).

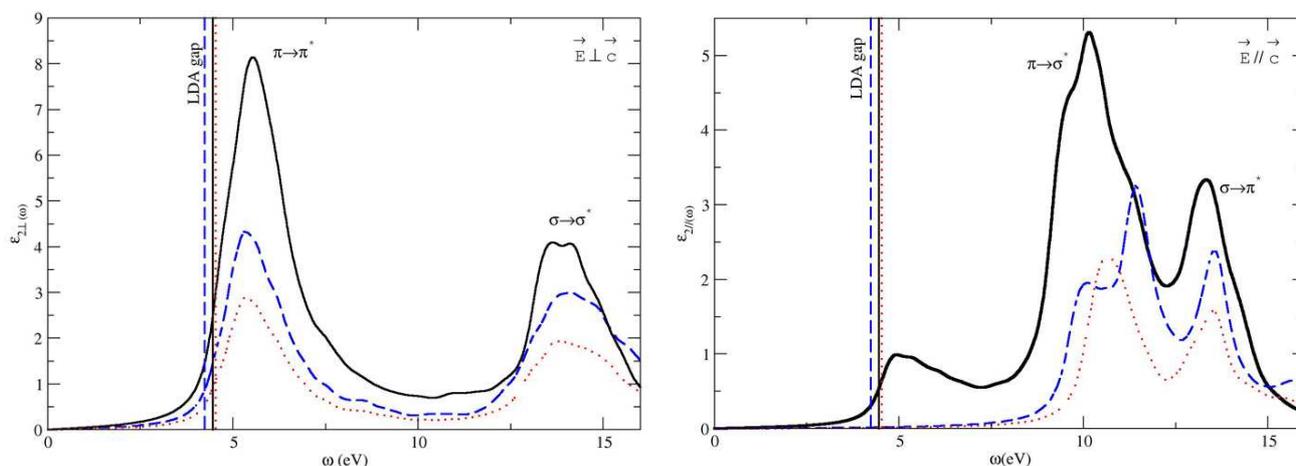


Fig.I-2.4 – Partie imaginaire de la constante diélectrique, à gauche : moyenne dans le plan d'un feuillet ; à droite : perpendiculairement aux plans. Traits pleins en noir : nitrure de bore hexagonal ; traits tiretés : structure à deux atomes par maille avec une distance interfeuillets de 6,64 Å ; pointillés : distance interfeuillets de 9,96 Å. Calculs effectués pour une grille de points k (12 12 2) et les bandes 2 à 10 (convergés jusqu'à 16 eV). Les amplitudes sont arbitraires ; elles diminuent lorsqu'on augmente le volume de la cellule en raison de la dépendance inverse de la constante diélectrique avec ce volume (voir partie I-2-2).

Plusieurs phénomènes peuvent se retrouver à travers le spectre optique. L'augmentation du gap tend à décaler tout le spectre vers le bleu (hautes énergies), mais cet effet est plus ou moins contrecarré par la diminution des énergies des hautes bandes de conduction, qui tend à le décaler vers le rouge (basses énergies). Globalement, on observe tout de même que pour une polarisation de la lumière dans le plan du feuillet ($\vec{E} \perp \vec{c}$) le pic $\pi \rightarrow \pi^*$ se décale légèrement vers le rouge (de 0,2 eV), ce qui peut s'expliquer par la descente dramatique en énergie des bandes de conduction en Γ . Mais les changements les plus importants ressortent pour une polarisation orthogonale au feuillet ($\vec{E} // \vec{c}$) : le pic $\pi \rightarrow \sigma^*$ est décalé de 0,48 eV vers le bleu, et comme il avait été présenté lors de l'analyse du spectre du hBN, la force d'oscillateur entre 4 et 8 eV pour la composante $\epsilon_{2//}$ s'annule ; en effet l'éloignement des feuillets tend à annuler la composante suivant z des vecteurs d'onde \vec{k} , les règles de sélection énoncées deviennent alors strictes.

SECONDE PARTIE
LES NANOTUBES
DE NITRURE DE BORE

1 Présentation des nanotubes

La découverte des nanotubes remonte à 1991, avec la première observation de nanotubes de carbone (CNTs) par Pr. Iijima dans les laboratoires NEC au Japon^[35]. Dès lors, la possibilité de trouver des nanotubes composés d'autres éléments était ouverte. L'existence de nanotubes de nitrure de bore (BNNTs) a été supposée en 1994^[39,40], et aujourd'hui de nombreuses équipes dans le monde travaillent sur des nanotubes mixtes ($C_xB_yN_z$) ou composés d'autres éléments (nanotubes de disulfure de tungstène WS_2 , nanotubes bicouches InGaAs/GaAs...).

Un certain langage, adopté au départ pour les nanotubes de carbone, est devenu générique dans le monde des nanotubes. Nous expliciterons tout d'abord ce langage, puis nous nous attacherons aux propriétés particulières des nanotubes de nitrure de bore.

1-1 Etablissement des paramètres structuraux

Les nanotubes (que ce soit de nitrure de bore ou de carbone) peuvent être vus comme l'enroulement d'un feuillet selon une direction particulière. Par convention, ils sont définis par deux chiffres n et m appelés indices chiraux, qui sont les coordonnées dans la base du feuillet décrite sur la figure I-2.1, du vecteur qui décrira la circonférence du tube :

$$\vec{a}_\perp = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \cdot (n+m) \\ (-n+m) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-1.1})$$

La structure ainsi obtenue a une périodicité selon l'axe du nanotube, et donc un vecteur de base "cristallin" unique, défini dans l'axe du feuillet par :

$$\vec{a}_\parallel = \frac{2m+n}{d} \vec{a}_1 - \frac{2n+m}{d} \vec{a}_2 = \frac{a}{2d} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \cdot (m-n) \\ -3(m+n) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-1.2})$$

où d est le plus grand dénominateur commun de $(2n+m)$ et $(2m+n)$. On peut montrer que la maille élémentaire contient $\frac{4(n^2+m^2+nm)}{d}$ atomes, ce qui peut vite devenir énorme lorsque le rayon du tube augmente.

Le programme NANOSCAL, reporté en annexe D (programme D-3) effectue le calcul des positions atomiques pour n'importe quel nanotube (n, m) , de carbone ou de nitrure de bore.

Les vecteurs de base du réseau réciproque peuvent également être calculés :

$$\vec{b}_\perp = \frac{\pi}{a \cdot (n^2 + m^2 + nm)} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \cdot (n+m) \\ (-n+m) \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \vec{b}_\parallel = \frac{\pi d}{a(m^2 + n^2 + mn)} \begin{pmatrix} (m-n) \\ \sqrt{3} \\ -(m+n) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-1.7})$$

1-2 Incidence du repliement

Une conséquence directe du repliement du feuillet de BN sur lui-même selon \vec{a}_\perp est l'apparition de nouvelles conditions aux limites périodiques, et donc une quantification du vecteur d'onde \vec{k} dans cette direction :

$$\vec{k}_\perp = \frac{l \cdot 2\pi}{a \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (\text{II-1.8})$$

où l prend $2n$ valeurs. La dispersion en énergie ne se fera que selon l'axe du tube, l'énergie ne sera donc fonction que de \vec{k}_\parallel , ce qui corrobore encore une fois qu'il s'agit d'une structure unidimensionnelle. La figure II-1.1 illustre le fait que selon les valeurs de n et m , la zone de Brillouin et donc les bandes ne seront pas repliées de la même façon.

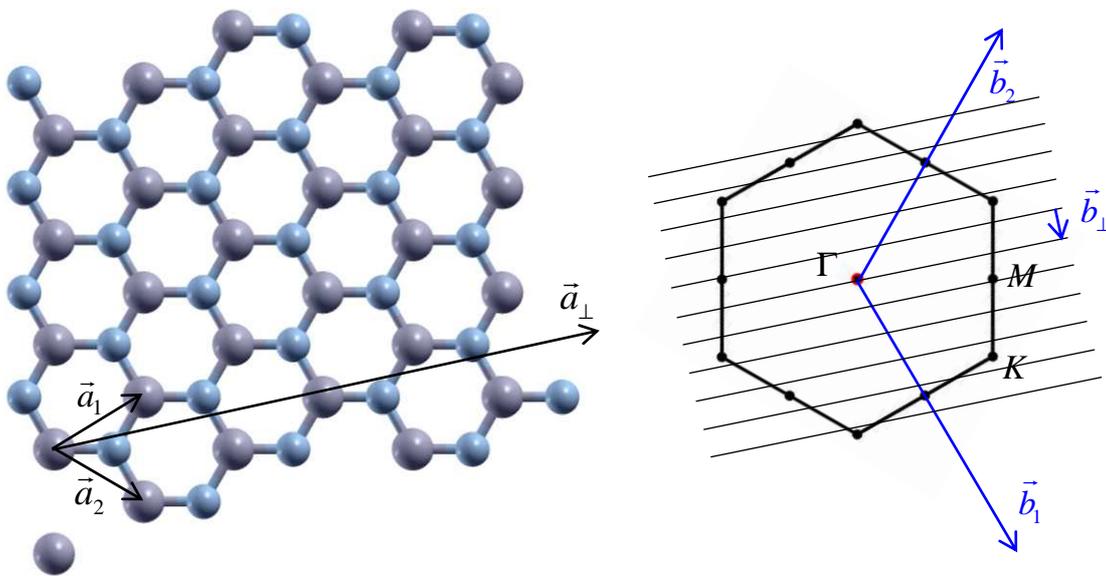


Fig.II-1.1 – A gauche : les vecteurs de base d'un nanotube (4,2). \vec{a}_\perp définit la direction de repliement du tube, et \vec{a}_\parallel est le vecteur de translation, dirigé le long de l'axe du tube. La zone grisée est la maille élémentaire.

A droite : la première zone de Brillouin du feuillet et la quantification suivant k_\perp qu'impose le repliement (ici un repliement arbitraire est représenté) ; selon les valeurs de n et m , la zone de Brillouin ne sera pas repliée de la même façon.

1-3 Chiralité des nanotubes

Les nanotubes peuvent se former à partir d'un simple feuillet (appelés alors nanotube mono-feuillet ou SWNT, Single-Walled NanoTube), ou bien de plusieurs feuillets formant des cylindres concentriques (appelés alors multifeuillets ou MWNT, Multi-Walled NanoTube). On définit trois types de SWNT, selon leur hélicité :

- si $m = n$ le nanotube est dit **armchair** , du fait du motif en forme de chaise longue qui apparaît le long de leur circonférence (voir Fig. II-1.2, à gauche) ; c'est un nanotube de ce type que nous avons étudié
- si n ou $m = 0$ le nanotube est dit **zig-zag** en raison du motif en zig-zag reconnaissable le long de leur circonférence (voir Fig. II-1.2, au milieu)
- tous les autres nanotubes sont dits **chiraux** (voir Fig. II-1.2, à droite), par opposition aux deux précédents qui sont achiraux (invariants par plan miroir)

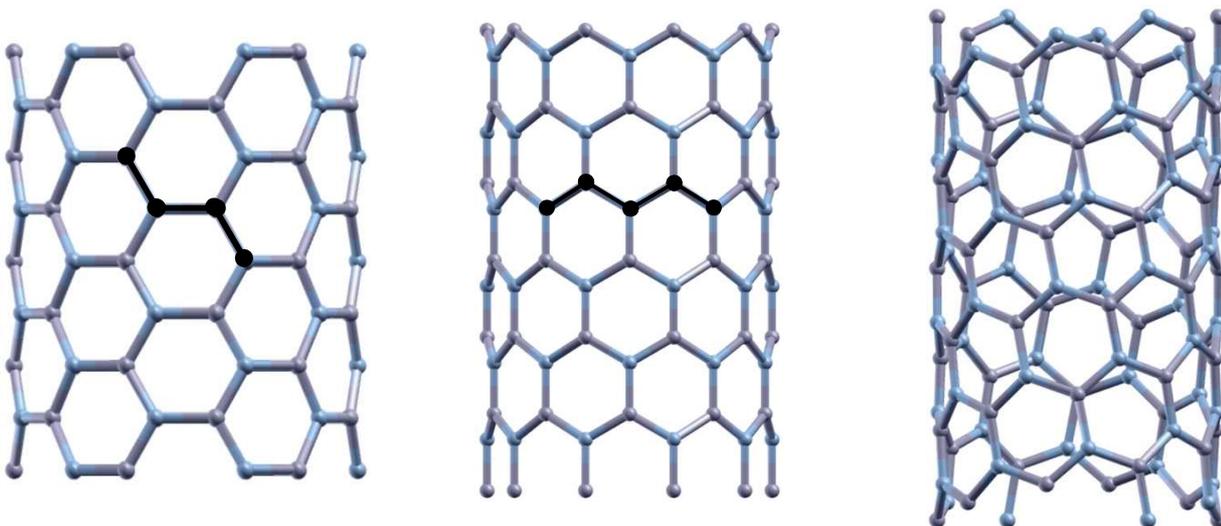


Fig.II-1.2 – A gauche : un nanotube armchair (6,6) ; au centre : un nanotube zig-zag (10,0) ; à droite : un nanotube chiral (8,2)

1-4 Considérations sur la synthèse des nanotubes de BN

Il a été observé expérimentalement que les nanotubes de nitrure de bore (BNNT) de type zig-zag se forment préférentiellement. Lors de leur formation, ils s'alignent et tendent à s'agglomérer en faisceaux à motif hexagonal, qui minimise les interactions entre tubes voisins ; dans les simulations numériques, il paraît donc logique d'utiliser une telle maille.

D'autre part, le calcul de l'énergie de courbure sur des nanotubes de différents rayons a établi qu'en dessous d'un certain rayon, les BNNT zig-zag sont moins stables que le feuillet ; on s'attend donc à ce que ces nanotubes ne soient pas synthétisables. Cette instabilité n'apparaît pas chez les BNNT de type armchair^[20], ni chez les nanotubes de carbone par exemple.

2 Etude du nanotube armchair (4,4)

Notre intérêt s'est porté sur le nanotube (4,4) ; s'il n'a jamais été synthétisé, il présente tout de même un intérêt du point de vue de la modélisation, en raison de son faible diamètre et de son faible nombre d'atomes par maille. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux paramètres structuraux de ce nanotube, en opérant avec PAW une relaxation des positions atomiques ; nous verrons que les effets sont assez surprenants. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux propriétés électroniques à travers l'étude des structures de bandes.

2-1 Paramètres structuraux et relaxation

Le nanotube de BN (4,4) compte 16 atomes par maille pour un diamètre d'environ 5,522 Å (Fig.II-2.1). Tous les calculs ont été effectués en organisant les nanotubes en faisceaux hexagonaux (Fig.II-2.1, à droite), à l'aide du programme NANOSCAL (programme D-3, annexe D).

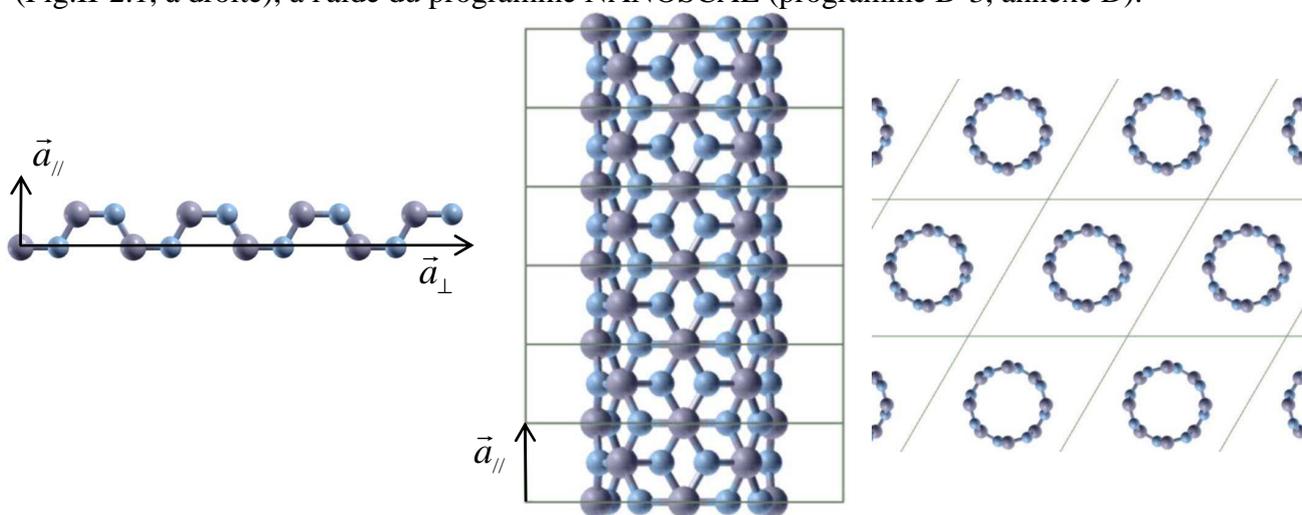


Fig.II-2.1 – A gauche : le morceau de feuillet qui sert à la construction de la cellule élémentaire du nanotube (4,4) ; au milieu : le nanotube (4,4) ; à droite : l'organisation en hexagones des nanotubes, avec une distance entre les parois des tubes de 6 Å.

Le simple enroulement du feuillet ne garantissant pas des paramètres structuraux optimaux, nous avons relaxé les positions atomiques ainsi que la taille de la cellule élémentaire le long de l'axe du tube ($\vec{a}_{//}$). Les changements opérés sont assez drastiques : on obtient une structure dans laquelle les atomes d'azote se sont excentrés et ceux de bore se sont rapprochés du centre (Fig. II-2.2). La différence de rayon entre les cylindres définis par les deux types d'atomes est d'environ 0,079 Å, ce qui est en excellent accord avec les résultats obtenus par X. Blase *et al.*^[17] et H.J Xiang *et al.*^[20]. Le nouveau paramètre de maille le long du tube est $a_{//}=2,5029$ Å, montrant qu'il se contracte légèrement ; cette contraction le long du tube avait déjà été prévue pour les nanotubes de carbone par T. Miyake *et al.*^[24].

L'effet dominant dans la relaxation, est l'optimisation des angles de liaisons. En effet, dans la configuration cylindrique simple, les angles NBN valent entre 117,4° à 120,1° (Fig. II-2.2) ; une fois relaxés les angles valent tous environ 119,4°. Comme l'on interprété X. Blase *et al.*^[17], ceci s'explique par la forte tendance des éléments de la troisième colonne à former des liaisons sp² "parfaites" ; ici le bore tend à ramener les trois atomes d'azote premiers voisins dans un même plan afin de restaurer son environnement sp² et reformer des angles de 120°.

En conséquence de ces changements d'angles, les longueurs de liaison se voient légèrement allongées, surtout le long de la circonférence du tube où elles passent de 1,429 Å à 1,446 Å, se rapprochant ainsi de la longueur de liaison dans le hBN (qui était de 1,445 Å). Le rayon moyen du tube augmente également de 2,76 Å à 2,79 Å. Le transfert de charges, toujours présent, donne au tube une structure particulière, avec un cylindre intérieur de bore chargé positivement, et un cylindre extérieur d'azote chargé négativement. Suite à la relaxation on s'attend également à d'importants changements dans les propriétés opto-électroniques.

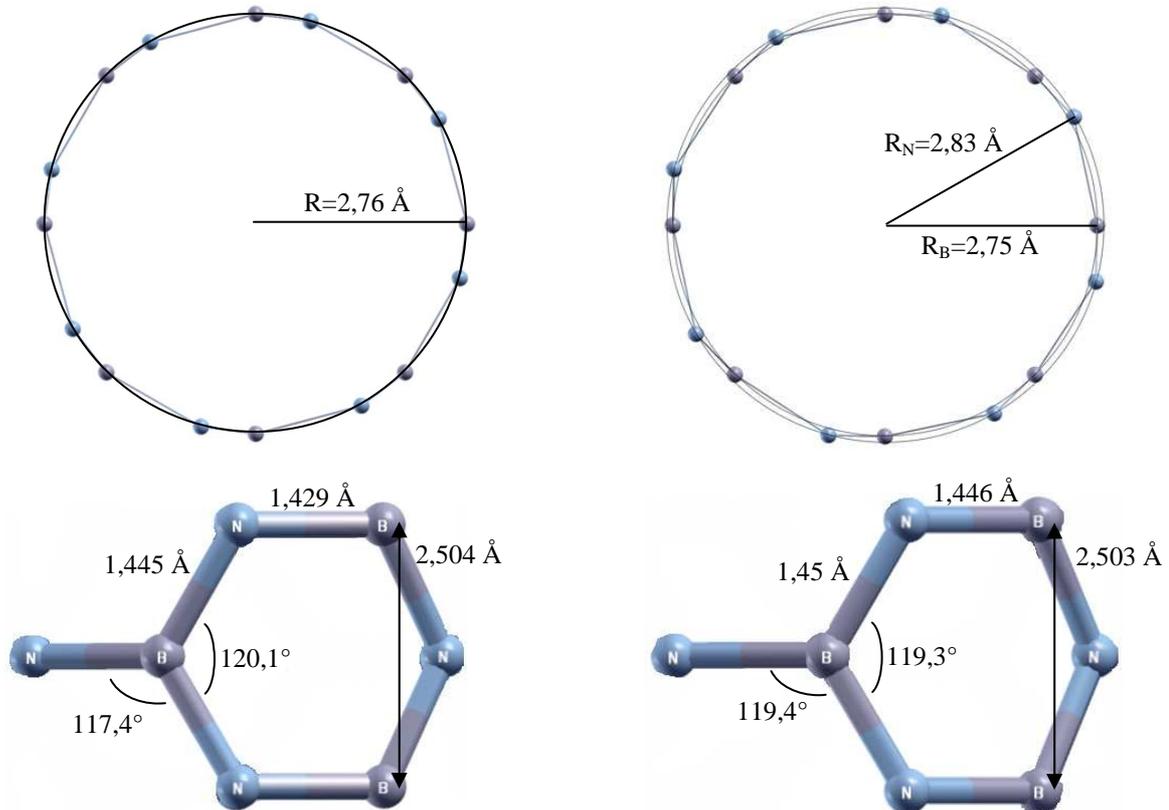


Fig.II-2.2 – Le BNNT (4,4) avant (gauche) et après (droite) la relaxation structurale opérée par PAW (cut-off de 40 Ry pour les ondes planes, grille de points \vec{k} $12 \times 12 \times 2$, et 34 bandes prises en compte dans les calculs).

2-2 Structure de bandes en liaisons fortes et LDA

Le modèle de liaisons fortes reproduisant assez fidèlement les bandes p_z liantes du feuillet de nitrure de bore, nous pouvons dans une première approximation reprendre ce modèle pour un nanotube, en introduisant dans l'équation (I-2.1) la quantification suivant \vec{k}_\perp (II-1.8) qui se réécrit :

$$\vec{k}_\perp = \frac{l \cdot \pi}{2a\sqrt{3}} \quad (\text{II-2.1})$$

avec $l = -4, 4$. Cela revient à simplement replier la zone de Brillouin du feuillet isolé, comme illustré sur la figure (II-2.3). On obtient alors une nouvelle expression de l'énergie des bandes pour un nanotube armchair (en négligeant les recouvrements d'orbitales qui étaient très faibles, soit $s_0 = 0$), qui ne dépend plus que de la composante de $k_{//}$ le long du tube :

$$E_k^{(n,n)} = \varepsilon_0 \pm \gamma \left[1 + 4 \cos^2 \left(\frac{a \cdot k_{\parallel}}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{l\pi}{n} \right) \cos \left(\frac{a \cdot k_{\parallel}}{2} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{II-2.2})$$

La figure II-2.4 rassemble la structure de bandes calculées dans le cadre de la LDA avec PAW, pour le nanotube non relaxé, et la structure des bandes p_z calculées avec le modèle de liaisons fortes que nous venons de décrire (programme D-4). Comme c'était déjà le cas pour le feuillet isolé, les bandes de conduction ne sont pas du tout correctement décrites. Mais si on peut reconnaître la forme de certaines bandes de valence, on s'aperçoit qu'elles ne sont pas non plus bien décrites ; certaines bandes se repoussent, ce qui trahit de nouvelles hybridations d'orbitales. Il ne s'agit donc pas d'un simple repliement de la zone de Brillouin. Même qualitativement, le modèle de liaisons fortes devient totalement inopérant à décrire la structure de bandes des nanotubes, comme cela avait déjà été établi par X. Blase *et al.*^[17].

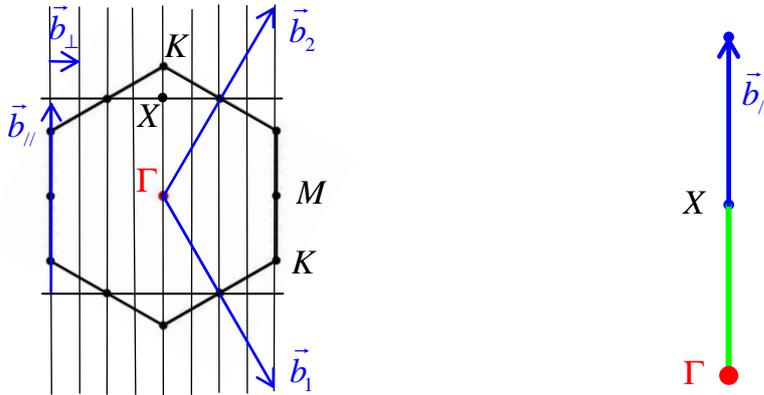


Fig.II-2.3 – A gauche : la zone de Brillouin du feuillet de nitrure de bore, et la quantification suivant \vec{k}_{\perp} imposée par son enroulement pour former le nanotube (4,4) ; le point X est situé entre Γ et K, avec $\Gamma X = (3/4)\Gamma K$. A droite : la zone de Brillouin du nanotube et ses points de haute symétrie ; en vert : la zone de Brillouin irréductible.

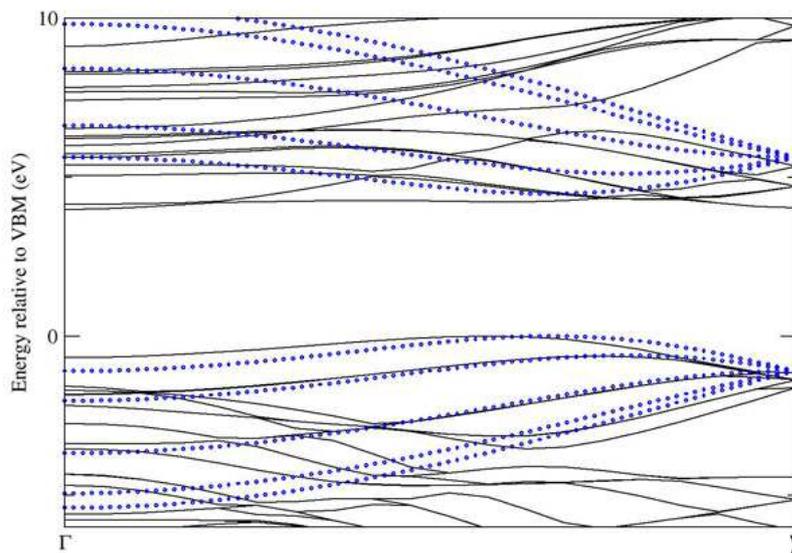


Fig.II-2.4 – Structures de bandes calculées avec un modèle simple de liaisons fortes (cercles) et en LDA (traits pleins). Les mêmes paramètres que pour le feuillet (Fig. I-2.3) ont été utilisés dans le modèle de liaisons fortes.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux effets de la relaxation structurale sur les propriétés électroniques ; nous avons donc tracé les structures de bandes LDA obtenues avec PAW pour les nanotubes relaxé et non relaxé. On retrouve dans cette structure de bandes beaucoup d'éléments qui étaient déjà présents dans le hBN. Les états π se distinguent nettement en haut de la bande de valence, et la bande NFE est toujours présente et constitue le bas de la bande de conduction. En revanche, les bandes se repoussent à beaucoup d'endroits, tant dans la bande de valence que dans la bande de conduction, montrant des hybridations d'orbitales assez complexes ; cela appuie le fait qu'il ne s'agit pas d'un simple repliement de la zone de Brillouin.

La relaxation se traduit par une augmentation du gap indirect, qui passe de 3,98 à 4,15 eV lorsqu'on relaxe le nanotube. Une analyse topologique de Bader montre que le transfert de charges dans le nanotube non relaxé (2,156 électron par atome) est moindre que pour le hBN (qui était de 2,16 électrons), la relaxation tendant à ramener ce transfert (2,162 électrons) à sa valeur dans le hBN ; ceci peut expliquer au moins en partie l'augmentation du gap, puisque comme nous l'avons déjà souligné il s'agit d'un gap ionique donc sensible au transfert de charges.

La plus basse bande de conduction en Γ (NFE) présente comme il était attendu un fort caractère onde plane au centre du tube ; de ce fait elle est peu sensible aux changements de position des atomes engendrés par la relaxation. Les autres bandes de conduction en revanche, ont tendance à monter en énergie. Ce phénomène engendre une nette augmentation du gap direct minimum, qui passe de 4,22 eV dans le cas non relaxé, à 4,64 eV pour le nanotube relaxé, due à la montée en énergie de la seconde bande de conduction. L'analyse de la fonction d'onde de cette bande en Γ (Fig.II-2.4, à droite) montre qu'il s'agit d'une orbitale antiliante hybride de type $\sigma^* - \pi^*$. Suite à la relaxation, elle se trouve légèrement plus localisée sur les atomes d'azote.

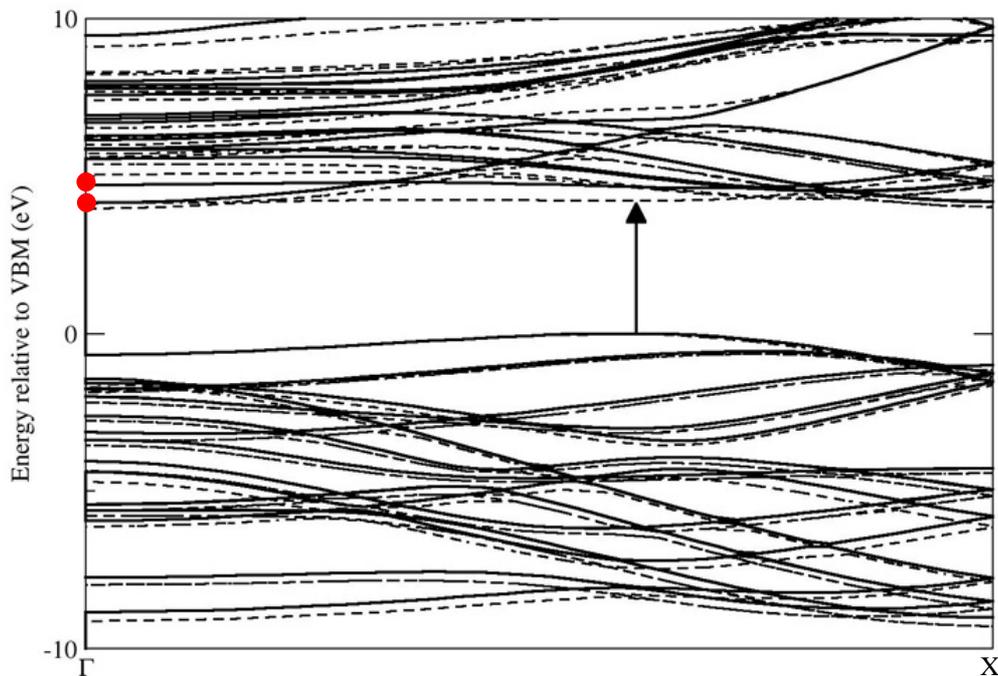


Fig.II-2.5 – Structures de bandes du BNNT (4,4) non relaxé (pointillés) et relaxé (traits pleins) ; le gap direct minimum est représenté par une flèche (cas non relaxé). Les points rouges sont ceux pour lesquels la fonction d'onde a été représentée sur la figure II-2.6.

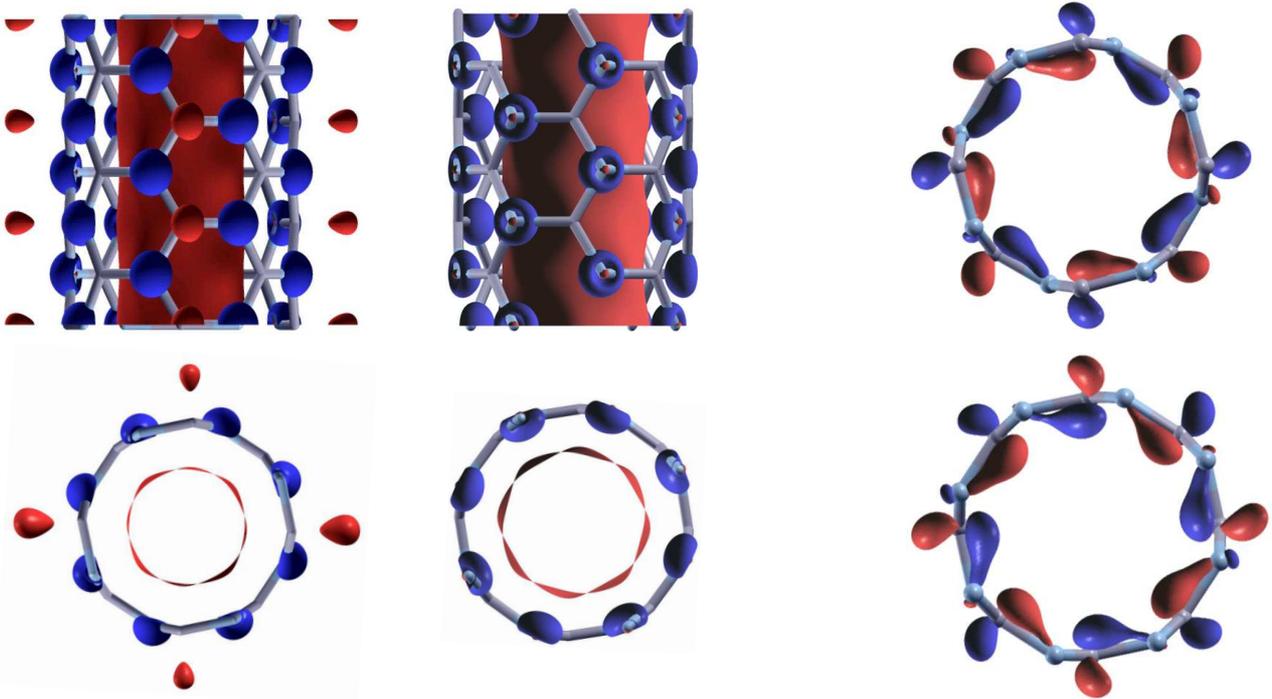


Fig.II-2.6 – Représentation de fonctions d'onde du BNNT (4,4). A gauche : plus basse bande de conduction en Γ , avant et après relaxation. A droite : deuxième bande de conduction en Γ , avant (en haut) et après (en bas) relaxation (en rouge : valeurs positives, en bleu : valeurs négatives).

2-3 Structure de bandes de quasi-particules

Nous avons vu que la prise en compte des corrélations à travers l'approximation GW menait à une augmentation du gap de 1,9 eV dans le cas du nitrure de bore hexagonal. Les nanotubes étant des systèmes unidimensionnels, on imagine que les effets de l'écrantage sur les interactions électroniques vont être modifiés.

En raison du temps de calcul nécessaire, il ne nous a été possible de réaliser la structure de bandes de quasi-particules dans le cadre de l'approximation GW que pour le nanotube non relaxé ; nous l'avons superposé à la structure de bandes LDA calculée précédemment sur la figure II-2.7. Le gap passe de 3,98 eV (LDA) à 5,501 eV (GW), la correction GW est donc moindre que pour le hBN. En revanche, le gap direct minimum passe de 4,22 eV (LDA, représenté par une flèche sur la figure II-2.7) à 6,37 eV, soit une augmentation de 2,15 eV, supérieure à celle pour le hBN. Une fois encore, cette augmentation gigantesque est due à la montée en énergie de la seconde bande de conduction.

Là encore, l'approximation GW n'apporte pas une correction homogène des énergies, mais une correction qui dépend énormément de la localisation de l'état et du point \vec{k} considérés. On observe ainsi que la correction de la bande NFE est moindre que pour la seconde bande de conduction, plus localisée et donc sujette à des corrélations plus importantes.

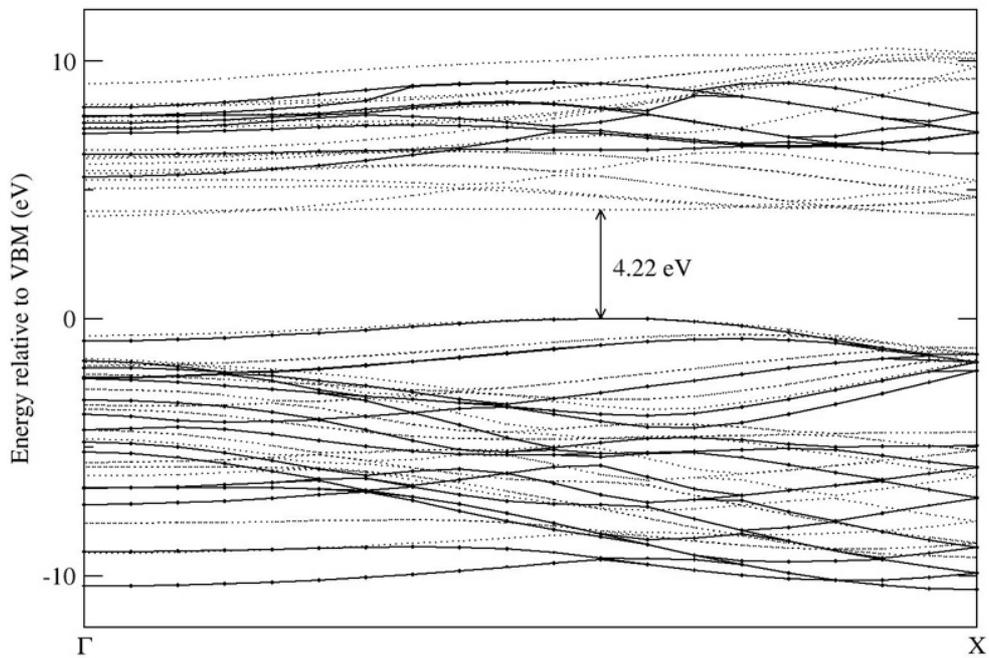


Fig.II-2.7 – Structures de bandes du nanotube (4,4) non relaxé. En pointillés : calcul LDA mené avec PAW ; traits pleins : énergies des quasi-particules calculées dans le cadre de l'approximation GW.

Récapitulatif des gaps calculés

	Gap LDA	Gap GW
Phase hexagonale (hBN)	Indirect, 4,02 eV	Indirect, 5,95 eV
Feuillet isolé	Direct, 4,55 eV	N/C
Nanotube (4,4) non relaxé	Indirect, 3,98 eV	Indirect, 5,501 eV
Nanotube (4,4) relaxé	Indirect, 4,15 eV	N/C

N/C = Non Calculé

Conclusion

Nous avons présenté ici les propriétés optiques et électroniques du nitrure de bore en phase hexagonale et de quelques composés qui en sont proches. Ces propriétés se sont révélées hautement non triviales, puisqu'il a fallu utiliser une approximation de type quasi-particules (approximation GW) pour décrire correctement les états excités. Cette étape est cruciale afin de rendre compte des propriétés optiques, qui sont fortement renormalisées par l'attraction électron-trou (effets excitoniques) par rapport à une approche de type RPA où l'électron et le trou ne se voient pas.

Pour commencer, les calculs dans le cadre de l'approximation GW sur le nitrure de bore hexagonal montre qu'il s'agit d'un composé à gap indirect de 5,95 eV. De plus, l'étude des propriétés optiques a été fructueuse, puisqu'en bon accord avec le spectre mesuré expérimentalement. Leur analyse approfondie a montré que les effets excitoniques dominent le spectre optique du hBN, avec des excitons de grande énergie de liaison de type Frenkel.

Ensuite, l'étude du feuillet isolé a révélé un changement du gap dans le cadre de la LDA ; d'un gap indirect de 4,02 eV (hBN), on passe à un gap direct au point K de 4,55 eV (feuillet isolé). Les propriétés optiques s'en trouvent modifiées, surtout pour une polarisation de la lumière orthogonale aux plans des feuillets. L'étude des propriétés opto-électroniques du feuillet isolé de nitrure de bore dans le cadre de l'approximation GW aurait dû être une première étape dans l'étude des nanotubes, ces derniers devant exhiber les mêmes propriétés que le feuillet lorsque leur rayon est suffisamment grand. Malheureusement, la convergence des calculs GW a été très laborieuse à atteindre, et nous n'avons pas pu en présenter les résultats dans le présent rapport.

Dans un second temps, l'étude du nanotube de nitrure de bore (4,4) a permis d'observer des phénomènes intéressants intervenant lorsque, partant des positions atomiques données par le simple enroulement d'un feuillet, on relaxe sa structure. Les atomes de bore ramènent les atomes d'azote premiers voisins dans un même plan afin de restaurer leur environnement sp^2 , et ceci a plusieurs conséquences : le diamètre moyen du nanotube augmente, tandis que sa longueur diminue légèrement. La structure de bandes LDA subit aussi des modifications, voyant son gap augmenter légèrement, et des modifications importantes et non triviales interviennent dans les bandes de conduction suite à cette relaxation structurale.

Il aurait été intéressant de pouvoir effectuer des calculs GW sur le nanotube (4,4) relaxé, puisque nous avons vu que la relaxation a pour effet d'augmenter l'énergie de la seconde bande de conduction ; cet effet, ajouté à celui de la correction GW, doit augmenter le gap direct minimum de façon encore plus dramatique. Enfin, les effets excitoniques jouant un rôle important dans le nitrure de bore hexagonal, on peut s'attendre à ce que la réduction de dimensionnalité leur fasse jouer un rôle également prédominant dans les nanotubes. Le challenge est de taille au niveau de la complexité des calculs, mais pourrait permettre, dans le domaine expérimental, la détermination simple de la chiralité d'un nanotube à partir de son spectre optique.

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Brice Arnaud, pour avoir proposé ce sujet et partagé avec moi un grand intérêt pour les nanotubes. Je le remercie également pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de ce stage, et la patience et la rigueur dont il a fait preuve.

Je remercie également mes trois camarades et amis Yvelin, Rémi et Johan pour le bon temps passé ensemble, et pour ces années d'études pendant lesquelles leur amitié et leur culture, tant en physique que dans d'autres domaines, m'ont beaucoup apporté.

Enfin, je remercie l'ensemble du laboratoire GMCM, les enseignants-chercheurs et étudiants en Master2 et en thèse, pour la bonne ambiance, le sérieux dont ils ont fait preuve et les connaissances qu'ils ont pu m'apporter.

Annexe A : Théories utilisées en modélisation et calcul numérique

Le problème des propriétés optiques et électroniques dans un solide est un problème à N corps ; l'hamiltonien complet d'un tel système s'écrit :

$$\begin{aligned} H = & \sum_i \frac{-\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \\ & + \sum_k \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|} \\ & - \sum_{k,i} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{r}_k - \vec{R}_i|} \end{aligned} \quad (\text{A-0.1})$$

où les premier et deuxième termes sont respectivement l'énergie cinétique et potentielle des noyaux atomiques, les troisième et quatrième termes sont respectivement l'énergie cinétique et potentielle des électrons, et le dernier terme est l'énergie d'interaction entre électrons et noyaux. L'écriture analytique d'un tel hamiltonien est impossible à effectuer, aussi faut-il recourir à des approximations. La première, adoptée de façon générale, est l'approximation de Born-Oppenheimer : les noyaux atomiques étant beaucoup plus massifs et réagissant moins promptement aux perturbations extérieures que les électrons, ils sont traités classiquement, tandis que les électrons sont traités via leur fonction d'onde. Pour des calculs de structure électronique, ces noyaux sont mêmes considérés comme immobiles afin de simplifier les calculs.

Dans une première partie, nous nous intéresserons à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui réécrit l'hamiltonien (A-0.1) en fonction de la seule densité électronique du système, et réduit le problème à N corps à un problème à un seul électron se déplaçant dans le potentiel effectif du cristal. Nous nous intéresserons également à deux méthodes permettant d'écrire la fonction d'onde de cet électron : une méthode de type pseudo-potentiel, et la méthode PAW.

Dans une seconde partie, nous verrons pourquoi la DFT est insuffisante pour décrire correctement les états électroniques, ce qui justifiera l'introduction d'une approximation permettant de rendre compte des états excités, l'approximation GW.

Enfin, dans une troisième partie, nous nous intéresserons au calcul des propriétés optiques d'un solide, à travers l'étude d'une approximation simple, la RPA, et celle des effets excitoniques.

A-1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

A-1.a Le théorème de Hohenberg et Kohn et ses conséquences

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn ont posé la pierre angulaire de la DFT en montrant que le potentiel extérieur est une fonctionnelle de la seule densité électronique. L'hamiltonien à N particules s'écrit dans ce formalisme de la façon suivante :

$$H = T_{0[n_0]} + U_{[n_0]} + V_{[n_0],(\vec{r})} \quad (\text{A-1.1})$$

où :

☞ n_0 est la densité électronique de l'état fondamental du système ; la DFT est donc intrinsèquement une théorie de l'état fondamental. Des artifices pourront néanmoins être utilisés pour simuler un état excité.

☞ $T_{0[n_0]}$ est l'énergie cinétique de N électrons ; l'approximation de Thomas-Fermi (gaz d'électrons libres) est malheureusement inefficace à décrire ce terme, qui est plutôt ici décomposé en deux termes :

- l'énergie cinétique des N électrons n'interagissant pas, exprimé en fonction des orbitales individuelles ϕ_i , qui s'exprime comme une fonctionnelle de la densité :

$$T_{s[n]} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int d^3 \vec{r} \cdot \phi_i^* \cdot \nabla^2 \phi_i$$

- et l'énergie $T_{c[n]}$ est l'ajustement qui permet de prendre en compte les accélérations dues aux interactions coulombiennes des particules entre elles ; on ne connaît pas son expression analytique exacte, on sait juste qu'elle va dépendre de la densité.

☞ $U_{[n_0]}$ est l'énergie d'interaction entre électrons ; de même, comme on ne connaît pas son expression analytique exacte on le décompose en deux termes :

- le terme d'interaction coulombienne de Hartree :

$$U_{H[n]} = \frac{q^2}{2} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \frac{n(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

- un second terme U_{XC} apportant la correction du potentiel d'échange et des corrélations entre les électrons ; on ne sait exprimer analytiquement que la partie potentiel d'échange, qui est donnée par le recouvrement entre orbitales voisines :

$$U_{X[n]} = \frac{-q^2}{2} \sum_{j,k} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}) \cdot \phi_k^*(\vec{r}') \cdot \phi_j(\vec{r}) \cdot \phi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

☞ $V_{[n_0],(\vec{r})}$ est le potentiel extérieur, fixé par la position des noyaux ; il dépend de la nature du composé étudié

L'énergie totale du système peut donc se réécrire :

$$E_{[n]} = T_s[\{\phi_{i[n]}\}] + U_{H[n]} + V_{[n]} + E_{XC[n]} \quad (\text{A-1.2})$$

où l'on a regroupé les termes non connus sous un seul terme $E_{XC[n]}$, appelé énergie d'échange-corrélation ; il est en général très petit devant les autres, et la difficulté de la modélisation passera en partie par une approximation correcte de son expression. La recherche des propriétés de l'état fondamental passe par la minimisation cette énergie, donc à l'annulation de sa dérivée par rapport à la densité :

$$\frac{\delta E}{\delta n} = 0 = \frac{\delta T_s}{\delta n} + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta V}{\delta n} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \quad (\text{A-1.3})$$

ce qui équivaut, en passant aux potentiels, à :

$$\frac{\delta T_s}{\delta n} + v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A-1.4})$$

où $v(\vec{r})$ est le potentiel externe dans lequel se meut l'électron, $v_H(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction coulombienne de Hartree, et $v_{XC}(\vec{r})$ le potentiel d'échange-corrélation. Si les particules n'interagissaient pas entre elles, cette équation deviendrait :

$$\frac{\delta T_s}{\delta n} + v_S(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A-1.5})$$

où $v_S(\vec{r})$ est le potentiel effectif auquel est soumis un électron individuel, appelé potentiel de Kohn-Sham. On remarque que si l'on prend ce potentiel égal au potentiel réel, c'est-à-dire si l'on pose :

$$v_S(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{A-1.6})$$

alors les équations (A-1.3) et (A-1.4) admettent évidemment les mêmes solutions. Dans l'équation aux valeurs propres pour chaque orbitale individuelle, ne subsiste alors que le potentiel effectif de Kohn-Sham :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_S(\vec{r}) \right] \cdot \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \cdot \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{A-1.7})$$

Partant d'une densité fictive au départ, on peut calculer la forme de la fonction d'onde en résolvant (A-1.7) ; puis utilisant ce résultat, on peut recalculer une nouvelle valeur de la densité :

$$n(\vec{r}) \equiv n_S(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \left| \phi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (\text{A-1.8})$$

Il s'agit là d'une méthode auto cohérente : par itérations successives, on va ajuster la densité jusqu'à ce qu'elle converge vers une expression donnée, pour pouvoir ensuite calculer l'énergie cinétique des particules n'interagissant pas $T_s[\{\phi_{i[n]}\}]$. Les trois équations de base de cette méthode, (A-1.6), (A-1.7) et (A-1.8) sont appelées équations de Kohn-Sham, et leur résolution est la base de tout algorithme de type DFT.

Pour résumer, la DFT est une théorie de l'état fondamental qui apparaît comme un moyen simple d'obtenir l'énergie d'un système. D'un problème à N corps interagissant, on est passé à un problème à un électron se déplaçant dans le potentiel effectif moyen de Kohn-Sham (A-1.6), et jusqu'à présent elle ne fait intervenir aucune approximation. Malheureusement pour rendre cette théorie applicable, il reste des inconnues de taille : l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC[n]}$ tout d'abord, dont il va falloir établir une expression ; et le potentiel extérieur $V_{[n_0],(\vec{r})}$ qui est complexe à modéliser (varie beaucoup près des noyaux, peu entre les atomes...).

A-1.b L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale fait l'hypothèse que l'énergie d'échange-corrélation est la même dans un solide que pour un gaz homogène d'électrons libres ; on écrit donc :

$$E_{XC[n]}^{LDA} = \int d^3 \vec{r} \cdot n_{(\vec{r})} e_{XC[n_{(\vec{r})}]}^{\text{hom}} \quad (\text{A-1.9})$$

où $e_{XC[n_{(\vec{r})}]}^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons libres de densité uniforme ; le potentiel d'échange (coulombien) est connu analytiquement et est donné par l'expression de Thomas-Fermi :

$$e_{X[n]}^{\text{hom}} = \frac{-3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \cdot n^{4/3} \quad (\text{A-1.10})$$

Le potentiel de corrélation en revanche est beaucoup plus complexe à établir, mais reste modélisable à partir de calculs de type Monte-Carlo Quantique (QMC).

Il existe des modèles plus élaborés pour rendre compte du potentiel d'échange-corrélation, en tenant compte du gradient de la densité par exemple (méthodes des gradients généralisés [GGA]), mais nous n'avons utilisé que la LDA, avec une paramétrisation de la fonctionnelle d'échange-corrélation de type Perdew et Zunger^[11], dans le cadre de ce stage.

A-1.c Principes de dynamique moléculaire

Les premières méthodes de calcul numérique en dynamique moléculaire furent développés en 1985 par Car et Parinello. Les noyaux, relativement lourds et peu mobiles, sont traités classiquement tandis que les électrons sont traités via le formalisme quantique ; afin de rendre possible cette dynamique du système, une masse fictive μ est attribuée aux fonctions d'onde. Cette méthode peut être vue comme une suite de calculs de structure électronique à intervalles de temps réguliers ; entre deux de ces calculs, les positions des noyaux sont légèrement modifiées en calculant le lagrangien classique du système :

$$L_{(\{\psi_k\}, \{R_k\})} = \frac{\mu}{2} \sum_k \dot{\psi}_k^2 + \sum_n \frac{M_n}{2} \dot{R}_n^2 - E_{tot}(\{\psi_i^k\}, \{R_k\}) + \sum_{k,l} (\Lambda_{kl} \langle \psi_k | \psi_l \rangle - \delta_{kl}) \quad (\text{A-1.11})$$

où M_n est la masse du n -ième atome et R_n sa position ; E_{tot} est l'énergie totale du système (écrite ci-après), et les Λ_{kl} sont les paramètres de Lagrange, nécessaires pour satisfaire l'orthogonalité des fonctions d'ondes entre elles : $\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{k,l}$. Si l'on effectue des calculs à positions atomiques fixées, il suffit de poser égaux à zéro les \dot{R}_n . En introduisant ce lagrangien dans l'équation de Lagrange, on obtient une équation de type dynamique newtonnienne :

$$\mu \left| \ddot{\Psi}_k \right\rangle = - \frac{\delta E}{\delta \langle \Psi |} + \sum_l \Lambda_{k,l} | \Psi_l \rangle \quad (\text{A-1.12})$$

Lorsque le système atteint un état stable, alors $\ddot{\Psi}_k = 0$ et on obtient l'équation :

$$H | \Psi_k \rangle f_n = \sum_l \Lambda_{k,l} | \Psi_l \rangle \quad (\text{A-1.13})$$

qui ressemble beaucoup à une équation aux valeurs propres ; les paramètres de Lagrange Λ_{kl} sont ainsi réinterprétés comme les énergies propres du système.

Dans le cadre de la DFT/LDA, on montre que l'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{[\Psi_n]} = \sum_n f_n \langle \Psi_n | \frac{-\nabla^2}{2} | \Psi_n \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{(n_{(\vec{r})} - n_{(\vec{r})}^Z) \cdot (n_{(\vec{r})} - n_{(\vec{r})}^Z)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \int n_{(\vec{r})} e_{XC[n_{(\vec{r})}]} d^3\vec{r} \quad (\text{A-1.14})$$

où :

- ☞ le premier terme est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons libres n'interagissant pas
- ☞ le second terme regroupe les interactions de Coulomb électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau (potentiel de Hartree) ; les $n_{(\vec{r})}^Z$ sont les densités de charges nucléaires :

$$n_{(\vec{r})}^Z = - \sum_i Z_i \delta_{(\vec{r}-\vec{r}_i)}$$

- ☞ le troisième terme est l'énergie d'échange-corrélation dans le cadre de la LDA, E_{XC}^{LDA}

A-1.d L'approche des pseudopotentiels

Afin de modéliser le potentiel $V_{(\vec{r})}$ auquel sont soumis les électrons, plusieurs modèles ont été mis en place. Dans le cas des méthodes de type pseudopotentiels, on part des états atomiques de l'atome isolé ; on choisit un rayon de coupure r_c qui va déterminer les états de cœur que l'on va conserver pour la détermination du pseudopotentiel. Ensuite, en développant les fonctions d'onde sur une base d'ondes planes et en imposant l'orthogonalité des états de valence et de cœur, on construit le pseudopotentiel^[5,6].

Ensuite dans le cristal, le potentiel réel V est remplacé par ce pseudopotentiel V^{ps} lisse et variant doucement. Dans les régions proches des noyaux atomiques (régions de cœur), ce pseudopotentiel ne coïncide donc pas du tout avec le potentiel réel, qui varie brutalement ; il ne sera donc pas possible avec une telle approche de rendre compte des états de cœur. Dans les régions suffisamment éloignées des noyaux en revanche (régions interstitielles), le pseudopotentiel reproduit le potentiel réel, les calculs sur les états de valence sont donc ainsi rendus possibles.

Comme exemples de méthodes de type pseudopotentiel, on peut citer la méthode OPW qui a été pionnière, les méthodes APW (Augmented Plane Waves), LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) ou KKR (Korriga-Kohn-Rostoken).

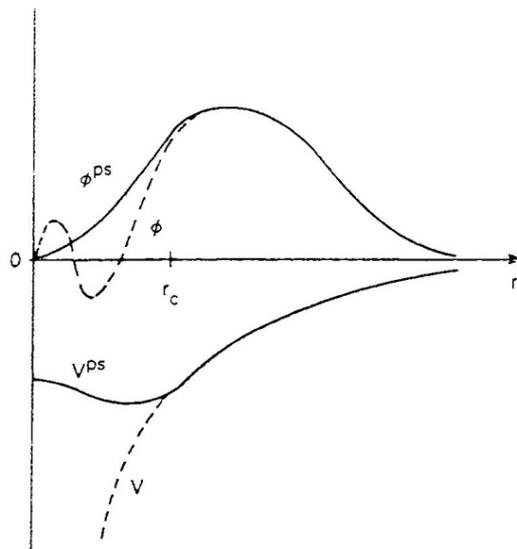


Fig.A-1.1 – Représentation schématique de la méthode des pseudopotentiels. V et ϕ sont respectivement le potentiel et la fonction d'onde réelle, tandis que V^{ps} et ϕ^{ps} sont le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde.

A-1.e L'approche PAW

Les pseudopotentiels présentent l'inconvénient d'être très sensibles au rayon de coupure r_c choisi au départ pour les construire. La méthode PAW (Projector Augmented Wave), développée par Peter Blöchl^[8], n'utilise pas de pseudopotentiel, mais un découpage efficace de la fonction d'onde en zones d'augmentation et zones interstitielles, avec un recouvrement non pas à un rayon de coupure strict, mais sur toute une zone de l'espace, ce qui permet une meilleure définition de ces fonctions d'onde. Formellement, la fonction d'onde réelle est réécrite de la façon suivante :

$$|\Psi_{n\bar{k}}\rangle = |\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}\rangle + \left(|\Psi_{n\bar{k}}^1\rangle - |\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}^1\rangle \right) \quad (\text{A-1.15})$$

où :

☞ $|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}\rangle$ est une pseudo fonction d'onde qui coïncide avec la fonction d'onde réelle $|\Psi_{n\bar{k}}\rangle$ dans la région interstitielle ; elle est développée sur une base d'ondes planes : $\tilde{\Psi}_{n\bar{k}} = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$

☞ $|\Psi_{n\bar{k}}^1\rangle$ est une pseudo fonction d'onde qui coïncide avec la pseudo fonction $|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}^1\rangle$ dans la région interstitielle ; elle est développée sur une base d'ondes partielles : $|\Psi_{n\bar{k}}^1\rangle = \sum_{a,i} c_i^a |\phi_i^a\rangle$

☞ $|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}^1\rangle$ est une pseudo fonction d'onde qui coïncide avec la pseudo fonction $|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}\rangle$ dans les zones d'augmentation (régions de cœur) ; elle est développée sur une base de pseudo ondes partielles : $|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}^1\rangle = \sum_{a,i} c_i^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle$; dans les zones interstitielles $\tilde{\phi}_i^a = \phi_i^a$, et dans les zones d'augmentation on utilise un projecteur \tilde{p}_i^a tel que $\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{ij}$. Au final on peut ainsi réécrire la pseudo fonction d'onde comme : $|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}^1\rangle = \sum_{a,i} \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_{n\bar{k}} \rangle |\tilde{\phi}_i^a\rangle$

La fonction d'onde réelle peut ainsi se ré exprimer :

$$|\Psi_{n\bar{k}}\rangle = |\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}\rangle + \sum_{a,i} \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_{n\bar{k}} \rangle \left(|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle \right) \quad (\text{I-1.16})$$

On ne travaille ici plus qu'avec les trois objets que sont la pseudo fonction d'onde $|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}\rangle$, les ondes partielles $\tilde{\phi}_i^a$ et les projecteurs \tilde{p}_i^a .

En résumé, la méthode PAW se base sur les états atomiques de cœur pour modéliser le potentiel dans les régions interstitielles ; ainsi, elle présente comme avantages de modéliser aussi bien les électrons de cœur que ceux de valence, et d'assurer la continuité de la fonction d'onde sur une région étendue (et donc de mieux la modéliser également).

A-2 L'approche GW

La LDA approxime le potentiel d'échange-corrélation du solide par celui d'un gaz homogène d'électrons libres. Si cette approche se peut sembler justifiée pour un métal, dans le cas des semi-conducteurs elle pose un problème majeur : le potentiel d'échange-corrélation présente une discontinuité lorsqu'on ajoute ou enlève un électron au système, ce qui conduira systématiquement à des gaps erronés. La différence Δ entre le gap réel ou de quasi-particules E_g et le gap obtenu dans le cadre de la LDA E_g^{LDA} est représentée schématiquement sur la figure A-2.1.

On serait donc tenté d'améliorer la LDA, et de chercher une expression plus précise du potentiel d'échange-corrélation. Cependant, des travaux ont montré^[41] que la sous-estimation du gap était en fait liée à l'approche DFT. En effet, nous avons vu que les énergies propres obtenues sont en fait les paramètres de Lagrange de l'équation (A-1.13), censés assurer l'orthogonalité des fonctions d'onde ; ils n'ont donc pas de réelle signification physique.

Une nouvelle approche doit donc être formulée, et la théorie des fonctions de Green va nous y aider.

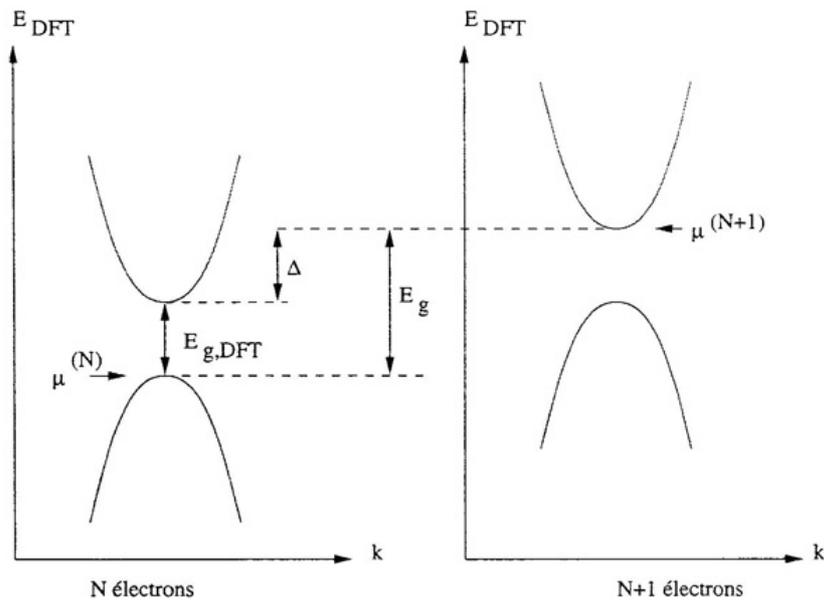


Fig.A-2.1 – Illustration de la différence Δ entre la bande interdite réelle E_g et la bande interdite E_g^{DFT} obtenue dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

A-2.a La théorie des fonctions de Green

Le formalisme des fonctions de Green est issu des mathématiques ; imaginons une équation aux dérivées partielles :

$$\left(H_{(\bar{r})} - E_n \right) \Psi_{n(\bar{r})}^0 = 0 \quad (\text{A-2.1})$$

la fonction de Green associée sera la solution à l'équation :

$$\left(H_{(\bar{r})} - E_n \right) G_{(\bar{r}, \bar{r}', E)}^0 = -\delta_{(\bar{r}-\bar{r}')} \quad (\text{A-2.2})$$

$G_{(\bar{r}, \bar{r}', E)}$ a ainsi les mêmes propriétés que $\Psi_{n(\bar{r})}$, avec une particularité supplémentaire : une "source" en \bar{r}' . Les solutions vont être de la forme :

$$G_{(\bar{r}, \bar{r}', E)} = \sum_{n, n'} G_{nn'} \Psi_{n(\bar{r})}^0 \left[\Psi_{n(\bar{r})}^0 \right]^* \quad (\text{A-2.3})$$

où $G_{nn'}$ reste à déterminer. Partant de $\sum_{n, n'} \Psi_{n(\bar{r})}^0 \left[\Psi_{n(\bar{r})}^0 \right]^* = \delta_{(\bar{r}-\bar{r}')}$ et de (A-2.2), on montre que $G_{nn'}^0 = \frac{\delta_{nn'}}{E - E_n}$, et les fonctions de Green peuvent se réécrire sous la forme :

$$G_{(\bar{r}, \bar{r}', E)}^0 = \sum_n \frac{\Psi_{n(\bar{r})}^0 \left[\Psi_{n(\bar{r})}^0 \right]^*}{E - E_n} \quad (\text{A-2.4})$$

Les fonctions de Green présentent donc des pôles (singularités infinies) en $E = E_n$, elles vont ainsi permettre de connaître les énergies propres du problème (A-2.1). De même si l'on modifie les conditions initiales du problème en introduisant une fonction connue $v_{(\bar{r})}$:

$$\left(H_{(\bar{r})} - E_n \right) \Psi_{n(\bar{r})} = v_{(\bar{r})} \quad (\text{A-2.5})$$

alors en supposant qu'on connaît la solution $\Psi_{n(\bar{r})}^0$ à l'équation sans perturbation, on peut en faire un développement des perturbations, qui donne au premier ordre :

$$\Psi_{n(\bar{r})} = \Psi_{n(\bar{r})}^0 - \int v_{(r')} G_{(\bar{r}, \bar{r}', t)} \Psi_{n(\bar{r})} d^3 \bar{r}' \quad (\text{A-2.6})$$

De même pour la fonction de Green du système :

$$G_{(\bar{r}, \bar{r}', t)} = G_{(\bar{r}, \bar{r}', t)}^0 + \int G_{(\bar{r}, \bar{r}', t)}^0 v_{(r')} G_{(\bar{r}, \bar{r}', t)} d^3 \bar{r}' \quad (\text{A-2.7})$$

soit en notation matricielle :

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}^0 + \mathbf{G}^0 \mathbf{v} \mathbf{G} \quad (\text{A-2.8})$$

Une telle équation auto-cohérente est appelée équation de Dyson. En physique, les fonctions de Green vont être très utiles pour la résolution du problème à $N \pm 1$ corps. En effet, la fonction $v_{(\vec{r})}$ pourra être interprétée comme une faible perturbation du système, l'ajout ou le retrait d'un électron par exemple.

Imaginons un système à N électrons, décrit par la fonction d'onde de l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$; si maintenant on lui ajoute un électron de spin α en \vec{r} au temps t , nous obtiendrons le système $\Psi_{\alpha(\vec{r},t)}^\dagger |\Psi_0\rangle$. Si ensuite on lui enlève un électron de spin β en \vec{r}' au temps t' , alors le système devient $\Psi_{\beta(\vec{r}',t')} \Psi_{\alpha(\vec{r},t)}^\dagger |\Psi_0\rangle$. Le recouvrement de ce système avec le système initial, autrement dit la projection sur $\langle \Psi_0 |$, nous donnera l'amplitude de probabilité que le système reste inchangé après ces opérations, ou de manière équivalente, nous donnera des informations sur la propagation de l'électron dans le système. On peut à partir de cela définir la fonction de Green à un électron dans un système à N électrons :

$$iG_{(\vec{r}t, \vec{r}'t')} = \langle \Psi_0 | \Psi_{(\vec{r},t)} \Psi_{(\vec{r}',t')}^\dagger | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A-2.9})$$

Si on avait d'abord retiré un électron au système puis ajouté un, les opérateurs de création et d'annihilation fermioniques auraient été inversés, et nous aurions décrit la propagation d'un trou. Afin de généraliser l'expression de la fonction de Green, on rassemble le spin et la position en une seule variable : $(\alpha, \vec{r}) = x$ et $(\beta, \vec{r}') = x'$, et on introduit un opérateur d'ordonnancement temporel (qui décrira la création puis l'annihilation d'un électron / d'un trou, respectivement) :

$$T_{[\Psi_{(x,t)} \Psi_{(x',t')}^\dagger]} = \begin{cases} \Psi_{(x,t)} \Psi_{(x',t')}^\dagger & \text{si } t > t' \\ -\Psi_{(x',t')}^\dagger \Psi_{(x,t)} & \text{si } t < t' \end{cases} \quad (\text{A-2.10})$$

La fonction de Green d'un électron dans un système à $N \pm 1$ particules peut ainsi se réécrire en fonction de cet opérateur :

$$iG_{(xt, x't')} = \langle \Psi_0 | T_{[\Psi_{(x,t)} \Psi_{(x',t')}^\dagger]} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A-2.11})$$

On montre que, de même que la fonction de Green (A-2.3) admet des pôles pour les énergies propres du système, la fonction de Green (A-2.11) admet des pôles pour les énergies d'excitation de l'électron dans le système à $N \pm 1$ particules. On établit également l'équation du mouvement de la fonction de Green, qui s'écrit en fonction de l'hamiltonien h_0 du système :

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - h_{0(x)} \right] G_{0(xt, x't')} = \delta_{(t-t')} \delta_{(x-x')} \quad (\text{A-2.12})$$

soit, en passant aux énergies :

$$G_{(x, x', \omega)} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \cdot e^{\frac{i\omega\tau}{\hbar}} G_{(x, x', t-t')} \quad (\text{A-2.13})$$

et en écrivant l'équation (A-2.12) sous forme matricielle :

$$[\omega \mathbf{I} - \mathbf{h}_0] \mathbf{G}_0 = \mathbf{I} \quad (\text{A-2.14})$$

où \mathbf{I} est la matrice unité, soit finalement pour la fonction de Green à une particule :

$$\mathbf{G}_0^{-1} = \omega \mathbf{I} - \mathbf{h}_0 \quad (\text{A-2.15})$$

Pour résumer, le formalisme des fonctions de Green va être très utile pour modéliser le problème à $N \pm 1$ corps, qui correspond en physique expérimentale à la photoémission directe (électron éjecté du système) ou inverse (électron ajouté au système). La fonction de Green devient alors un propagateur, qui va décrire le mouvement de l'électron (ou du trou) dans le système.

A-2.b La self-energie Σ : l'approximation GW

Un problème majeur de la LDA est que l'électron y voit son propre potentiel d'échange-corrélation (self-interaction). Une approche de type Hartree-Fock rectifie le tir en entourant l'électron de son trou d'échange (le tout formant alors une pseudo-particule), introduisant ainsi une interaction coulombienne entre électrons de même spins ; cela a pour effet d'augmenter considérablement les énergies d'excitation, et de diminuer celles de valence, bref d'augmenter le gap. Mais dans une telle approche le découplage des fonctions d'onde conduit à négliger les corrélations (deux électrons de spins différents peuvent toujours se trouver au même endroit), ce qui conduit à une surestimation du gap. La correction des corrélations à la self-energie corrigera ce défaut et mènera à la valeur de l'énergie des quasi-particules dans le cadre de l'approximation GW.

Dans le cadre du problème à N corps, il faudrait généraliser la fonction de Green (A-2.11) à N particules :

$$i^N G_{(x_1 t_1, x_2 t_2, \dots, x_N t_N)} = \langle \Psi_0 | T_{\left[\Psi_{(x_1, t_1)} \Psi_{(x_2, t_2)}^\dagger \dots \Psi_{(x_{2N-1}, t_{2N-1})} \Psi_{(x_{2N}, t_{2N})}^\dagger \right]} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A-2.16})$$

puis ensuite ramener cette équation à une particule. Malheureusement, on peut montrer que la fonction de Green à une particule peut s'écrire en fonction de l'équation de Green à 2 particules :

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - h_{0(x)} \right] G_{(xt, x't')} = \delta_{(t-t')} \delta_{(x-x')} - i \int v_{(x,y)} G_{(xt, yt, yt', x't')} dy \quad (\text{A-2.17})$$

où $v_{(x,y)}$ est le potentiel coulombien entre les deux particules. De même, cette fonction de Green à deux particules peut s'écrire en fonction de la fonction de Green à 3 particules, et ainsi de suite. On se retrouve alors avec un système de N équations couplées impossible à résoudre... On introduit donc l'opérateur de self-energie Σ , qui va regrouper toutes les interactions entre les particules (autres que le potentiel extérieur), et l'équation (A-2.17) se réécrit :

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - h_{0(x_1)} - V_{(x_1, t_1)} \right] G_{(x_1 t_1, x_2 t_2)} - \int \Sigma_{(x_1 t_1, x_3 t_3)} G_{(x_3 t_3, x_2 t_2)} dx_3 dt_3 = \delta_{(t-t')} \delta_{(x-x')} \quad (\text{A-2.18})$$

où $V_{(x_1, t_1)}$ regroupe le potentiel coulombien de Hartree (qu'il est d'usage de ne pas inclure dans la self-energie) et le potentiel perturbateur extérieur ϕ (celui apporté par une sonde par exemple). Si on effectue le passage de l'expression (A-2.18) en fonction de l'énergie et que l'on passe en notation matricielle, on peut écrire par raccourci de notation :

$$\mathbf{G}^{-1} = \omega \mathbf{I} - \mathbf{H}_0 - \mathbf{V} - \Sigma \quad (\text{A-2.19})$$

Or la fonction de Green sans interaction G_0 satisfait (A-2.15), on a donc la relation entre fonctions de Green avec et sans interaction :

$$\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{G}_0^{-1} - \Sigma \quad (\text{A-2.20})$$

ce qui peut aussi s'écrire sous la forme d'une équation de Dyson :

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}^0 + \mathbf{G}^0 \Sigma \mathbf{G} \quad (\text{A-2.21})$$

La self-energy Σ décale donc les pôles de la fonction de Green sans interaction pour donner ceux de la fonction de Green avec interaction. Σ peut ainsi être vue comme la contribution des interactions aux énergies d'excitation.

La difficulté va maintenant être d'en établir une expression qui donne des résultats satisfaisants. En injectant l'expression (A-2.20) de l'inverse de la fonction de Green dans l'équation (A-2.18), on montre que la self-énergie peut s'écrire ^[7] :

$$\Sigma_{(1,2)} = -i \int v_{(1,4)} G_{(1,3)} \frac{\delta G_{(3,2)}^{-1}}{\delta \phi_{(4)}} d[3] d[4] \quad (\text{A-2.22})$$

où intervient la variation de l'inverse de la fonction de Green lors d'une variation du potentiel extérieur ϕ . Or, une particule ne peut distinguer entre le potentiel extérieur, la perturbation, et le potentiel induit suite à cette perturbation. On rassemble donc toutes ces contributions dans un potentiel effectif V , somme du potentiel perturbateur et du potentiel de Hartree :

$$V_{(1)} = \phi_{(1)} + \int v_{(1,2)} \rho_{(2)} d[2] \quad (\text{A-2.23})$$

On peut définir à partir de là l'inverse de la constante diélectrique comme la variation de ce potentiel effectif dans le système suite à une perturbation extérieur :

$$\epsilon_{(1,2)}^{-1} = \frac{\delta V_{(1)}}{\delta \phi_{(2)}} \quad (\text{A-2.24})$$

soit, en introduisant le propagateur de polarisation complet $P_{(1,2)} = \frac{\delta \rho_{(1)}}{\delta \phi_{(2)}}$:

$$\epsilon_{(1,2)}^{-1} = \delta_{(1,2)} + \int v_{(1,3)} P_{(3,2)} d[3] \quad (\text{A-2.25})$$

On peut alors définir une interaction coulombienne, écrantée dynamiquement par la fonction diélectrique inverse :

$$W_{(1,2)} = \int \epsilon_{(1,2)}^{-1} v_{(3,2)} d[3] \quad (\text{A-2.26})$$

En introduisant le propagateur de polarisation irréductible \hat{P} tel que :

$$\varepsilon_{(1,2)} = \delta_{(1,2)} - \int v_{(1,3)} \hat{P}_{(3,2)} d[3] \quad (\text{A-2.27})$$

on peut réécrire le potentiel dynamiquement écranté sous la forme d'une équation de Dyson :

$$W_{(1,2)} = v_{(1,2)} + \int v_{(1,3)} \hat{P}_{(3,4)} W_{(4,2)} d[3] d[4] \quad (\text{A-2.28})$$

On remarque qu'en remplaçant v par G^0 , W par G et \hat{P} par Σ on retrouve exactement l'équation pour la fonction de Green (A-2.21). L'interaction dynamiquement écrantée W présente donc exactement la même structure de pôles que la fonction de Green ; nous détaillons le calcul de W un peu plus loin, pour l'instant nous n'avons toujours pas d'expression de Σ .

En utilisant la relation (A-2.24), on peut réécrire (A-2.25) :

$$\varepsilon_{(1,2)}^{-1} = \delta_{(1,2)} + \int v_{(1,3)} \frac{\delta \rho_{(3)}}{\delta V_{(4)}} \frac{\delta V_{(4)}}{\delta \phi_{(2)}} d[3] \quad (\text{A-2.29})$$

ce qui permet de réécrire le propagateur de polarisation irréductible \hat{P} sous la forme d'une dérivée fonctionnelle :

$$\hat{P}_{(1,2)} = \frac{\delta \rho_{(1)}}{\delta V_{(2)}} \quad (\text{A-2.30})$$

Le propagateur de polarisation irréductible \hat{P} correspond donc à la variation de la densité électronique ρ lorsque le potentiel effectif V varie. La densité étant définie par $\rho_{(1)} = -iG_{(1,1^+)}$, on montre ^[7] que :

$$\hat{P}_{(1,2)} = i \int G_{(1,3)} \frac{\delta G_{(3,4)}^{-1}}{\delta V_{(2)}} G_{(4,1^+)} d[3] d[4] \quad (\text{A-2.31})$$

où on définit la fonction vertex :

$$\Gamma_{(1,2;3)} = - \frac{\delta G_{(1,2)}^{-1}}{\delta V_{(3)}} \quad (\text{A-2.32})$$

qui définit la variation de la fonction de Green inverse lorsque le potentiel effectif varie. Avec toutes ces définitions, on peut revenir à la définition de la self-énergie (A-2.22) qui se réécrit :

$$\Sigma_{(1,2)} = -i \int v_{(1,4)} G_{(1,3)} \frac{\delta G_{(3,2)}^{-1}}{\delta V_{(5)}} \frac{\delta V_{(5)}}{\delta \phi_{(4)}} d[3] d[4] d[5] \quad (\text{A-2.33})$$

En utilisant le potentiel dynamiquement écranté W précédemment défini à la place de l'interaction coulombienne "nue" v , le potentiel effectif V à la place du potentiel perturbateur ϕ , et en utilisant la fonction vertex (A-2.32), la self-énergie se réécrit :

$$\Sigma_{(1,2)} = -i \int W_{(1,4)} G_{(1,3)} \Gamma_{(3,2;4)} d[3] d[4] \quad (\text{A-2.34})$$

En négligeant les corrections de vertex (au premier ordre $\Gamma = 1$), on peut réécrire sous forme matricielle :

$$\Sigma = \mathbf{GW} \quad (\text{A-2.35})$$

La forme de cette équation a valu à cette méthode le nom d'approximation GW (GWA). La fonction de Green de la particule ayant été définie, il reste à établir une expression pour le potentiel dynamiquement écranté W .

A-2.c *Le potentiel dynamiquement écranté W : modèle de plasmons-pôles*

Le potentiel dynamiquement écranté étant défini par $W = \varepsilon^{-1}v$, il aura la même structure de pôles que la fonction diélectrique inverse. Celle-ci dépendant de la fréquence d'excitation, elle présentera des pôles pour les fréquences de résonance, correspondant à des excitations collectives des électrons. Celles-ci étant quantifiées, on peut les écrire comme des pseudo-états, appelés plasmons. Définir une expression de W revient à décrire ces plasmons.

Linden et Horsch ont développé un modèle basé sur la décomposition de la matrice diélectrique symétrisée. Connaissant la matrice électrique dans l'approximation RPA (voir annexe A-3 sur les propriétés optiques), on définit la matrice diélectrique symétrisée par :

$$\tilde{\varepsilon}_{\vec{G}\vec{G}'(\vec{q},\omega)} = \frac{|\vec{q} + \vec{G}|}{|\vec{q} + \vec{G}'|} \varepsilon_{\vec{G}\vec{G}'(\vec{q},\omega)} \quad (\text{A-2.36})$$

Les valeurs propres de cette matrice seront les $\lambda_{p(\vec{q},\omega)}$, et on suppose dans ce modèle qu'ils contiennent toute la dépendance en fréquence ; les vecteurs propres $\phi_{p(\vec{q})}$ des plasmons eux, seront indépendants de la fréquence. L'inverse de la matrice diélectrique symétrisée peut ainsi se décomposer sur ses valeurs propres :

$$\tilde{\varepsilon}_{\vec{G}\vec{G}'(\vec{q},\omega)}^{-1} = \sum_p \phi_{\vec{G}(\vec{q})}^p \lambda_{p(\vec{q},\omega)}^{-1} \left[\phi_{\vec{G}'(\vec{q})}^p \right]^* \quad (\text{A-2.37})$$

Ensuite on approxime la dépendance en fréquence des valeurs propres par un modèle simple de pôles, avec des pôles en $\omega = \omega_p$:

$$\lambda_{p(\vec{q},\omega)}^{-1} = 1 + \frac{z_{p(\vec{q})}}{2} \omega_{p(\vec{q})} \left[\frac{1}{\omega - (\omega_{p(\vec{q})} - i\delta)} - \frac{1}{\omega + (\omega_{p(\vec{q})} - i\delta)} \right] \quad (\text{A-2.38})$$

où $z_{p(\vec{q})} = 1 - \lambda_{p(\vec{q},\omega=0)}^{-1}$ est la force du p -ième plasmon, déterminée par comparaison avec la matrice diélectrique statique, et $\omega_{p(\vec{q})}$ sa fréquence, déterminée par la règle de sommation de Johnson :

$$\omega_{p(\vec{q})}^2 = \frac{4\pi}{z_{p(\vec{q})}} \left\langle \Theta_{p(\vec{q})} \left| L_{(\vec{q})} \right| \Theta_{p(\vec{q})} \right\rangle \quad (\text{A-2.39})$$

avec $L_{(\vec{q})} \equiv (\vec{q} + \vec{G})(\vec{q} + \vec{G}') n_{0(\vec{G}-\vec{G}')}$ la "matrice de premier moment". On a ainsi une expression de l'interaction dynamiquement écrantée $W_{\vec{G}\vec{G}'(\vec{q},\omega)} = W_{\vec{G}\vec{G}'(\vec{q},\omega)}^{(1)} + iW_{\vec{G}\vec{G}'(\vec{q},\omega)}^{(2)}$, dont la partie imaginaire s'écrit :

$$W_{\vec{G}\vec{G}'(\vec{q},\omega)}^{(2)} = \sum_p \Theta_{\vec{G}(\vec{q})}^p \left[\Theta_{\vec{G}(\vec{q})}^p \right]^* 2\pi^2 z_{p(\vec{q})} \omega_{p(\vec{q})} \delta(\omega - \omega_{p(\vec{q})}) \quad (\text{A-2.40})$$

Pour résumer, le modèle de plasmons-pôles de Linden et Horsch utilise un modèle de plasmons pour déterminer les valeurs propres de la matrice diélectrique inverse ; chaque élément de matrice de la partie imaginaire de W est ainsi approximé par une série discrète de pôles : $\Im\{W\} \propto \delta(\omega - \omega_{p(\vec{q})})$. Il existe d'autres modèles de plasmons pôles, mais il a été montré que les différents modèles donnent des résultats similaires^[7].

A-2.d Pour résumer

La DFT est impuissante à rendre correctement compte des gap dans les semi-conducteurs, du fait qu'il s'agit d'une théorie de l'état fondamental. L'approximation GW introduit une renormalisation du potentiel d'échange-corrélation, et on passe ainsi d'un électron unique se déplaçant dans un potentiel effectif, à un quasi-électron se déplaçant dans un potentiel dynamiquement écranté. Concrètement, on effectuera d'abord le calcul des énergies propres E^{LDA} dans le cadre de la LDA, à partir desquelles on effectuera le calcul des matrices diélectriques ϵ en RPA avec prise en compte des effets de champs locaux (voir annexe A-3, en particulier l'équation A-3.17). Les valeurs et vecteurs propres de ces matrices donneront les caractéristiques des plasmons (force, fréquence, vecteurs propres). A l'aide d'un modèle de plasmons-pôles, on établit la forme du potentiel dynamiquement écranté $W = \epsilon^{-1}v$ qui, avec l'expression de la fonction de Green G de la quasi-particule, permet d'établir la correction à la self-énergie $\Sigma = \mathbf{GW}$. Enfin, les énergies des quasi-particules sont calculées de façon auto-cohérente :

$$E_{n\vec{k}}^{QP} = E_{n\vec{k}}^{LDA} + \left\langle n\vec{k} \left| \Sigma_{(E_{n\vec{k}}^{QP})} - V^{LDA} \right| n\vec{k} \right\rangle \quad (\text{A-2.41})$$

A-3 Calcul des propriétés optiques

La détermination du gap d'un matériau est cruciale. En effet, beaucoup d'informations sur l'absorption d'un système peuvent être observées près du gap : il n'existe pas de transitions interbandes voisines, donc pas de "bruit" ; les durées de vie des états faiblement excités sont assez longues ; enfin, les effets excitoniques ne peuvent en général être observés que près du gap, les autres niveaux excitoniques étant noyés parmi les bandes de valence et de conduction.

Nous entreprenons ici le calcul du tenseur diélectrique, dont la partie imaginaire détermine directement le spectre optique. Nous partirons de la réponse linéaire, pour ensuite inclure les effets de champs locaux et enfin les effets excitoniques.

A-3.a Expression de la constante diélectrique dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire ou approximation de la phase aléatoire (RPA)

Afin de modéliser les transitions électroniques dans un solide, nous commençons par faire quelques hypothèses simplificatrices. Tout d'abord, on considère chaque paire de niveaux électroniques en chaque point \vec{k} comme un oscillateur indépendant, décrit par un hamiltonien h_0 . Le problème de chacun de ces oscillateur est celui d'un système à deux niveaux, d'énergies respectives E_0 et E_f :

$$\begin{cases} h_0 |\varphi_0\rangle = E_0 |\varphi_0\rangle \\ h_0 |\varphi_f\rangle = E_f |\varphi_f\rangle \end{cases} \quad (\text{A-3.1})$$

Ces deux niveaux sont couplés par une perturbation sinusoïdale $w_{(t)}$ (venant de l'approximation dipolaire électrique) :

$$w_{i,j(t)} = \frac{qE_0}{m\omega} \langle \varphi_i | P_z | \varphi_j \rangle \sin(\omega t) \quad (\text{A-3.2})$$

où q est la charge de l'électron, et P_z est la réponse du système correspondant au processus virtuel de modification du champ électrique local suite à l'application du champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$. Les termes w_{00} et w_{ff} sont nuls, on a donc un couplage entre les niveaux $|\varphi_0\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$. Le vecteur d'état du système s'écrit ainsi comme une combinaison linéaire :

$$|\Psi_{(t)}\rangle = b_{0(t)} e^{\frac{-iE_0 t}{\hbar}} |\varphi_0\rangle + b_{f(t)} e^{\frac{-iE_f t}{\hbar}} |\varphi_f\rangle \quad (\text{A-3.3})$$

L'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_{(t)}\rangle = (h_0 + w_{(t)}) |\Psi_{(t)}\rangle \quad (\text{A-3.4})$$

conduit aux équations d'évolution suivantes pour les coefficients b_0 et b_f :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} b_{f(t)} = \frac{1}{i\hbar} e^{i\omega_{f_0}t} \omega_{f_0} b_{0(t)} \\ \frac{d}{dt} b_{0(t)} = \frac{-1}{i\hbar} e^{-i\omega_{f_0}t} \omega_{0f} b_{f(t)} \end{cases} \quad (\text{A-3.5})$$

où $\hbar\omega_{f_0} = E_f - E_0$ est la différence d'énergie entre les deux niveaux. En considérant que l'état final est au départ inoccupé ($b_{f(0)} = 0$), on obtient la formule de Rabi décrivant des oscillations de $|b_{f(t)}|^2$ à la période $\tau_{\text{Rabi}} = \frac{\hbar}{\omega_{0f}}$. Si ce temps est très grand devant la durée de vie du niveau E_f ($\tau_{\text{Rabi}} \gg \tau_f$) alors le système se désexcite avant que $b_{f(t)}$ ne puisse prendre des valeurs importantes et on peut poser $b_{0(t)} = 1$. On réécrit alors l'équation d'évolution pour $b_{f(t)}$:

$$\frac{d}{dt} b_{f(t)} = -\frac{qE_0}{2m\hbar\omega} \langle \varphi_f | P_z | \varphi_0 \rangle \left(e^{i(\omega_{f_0} + \omega)t} - e^{i(\omega_{f_0} - \omega)t} \right) \quad (\text{A-3.6})$$

Les solutions de ce système vont s'écrire sous la forme :

$$b_{f(t)} = \frac{iqE_0}{2m\hbar\omega} \langle \varphi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{P} | \varphi_0 \rangle \left(\frac{e^{i(\omega + \omega_{f_0})t}}{\omega + \omega_{f_0}} + \frac{e^{i(\omega - \omega_{f_0})t}}{\omega - \omega_{f_0}} \right) \quad (\text{A-3.7})$$

En faisant le lien avec le déplacement électrique $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$, on montre que :

$$\langle \vec{\epsilon} \cdot \vec{D} \rangle = \Re e \left\{ \chi_{(\omega)} E_0 e^{-i\omega t} \right\} \quad (\text{A-3.9})$$

On a donc une expression de la susceptibilité pour un oscillateur :

$$\chi_{(\omega)}^{\text{osc}} = \frac{q^2 f_{f_0}^\epsilon}{m} \cdot \frac{1}{\omega_{f_0}^2 - \omega^2} \quad (\text{A-3.10})$$

où l'on a introduit la force d'oscillateur $f_{f_0}^\epsilon = \frac{2m\omega_{f_0}}{\hbar} \left| \langle \varphi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \varphi_0 \rangle \right|^2$ (incluant la polarisation). Le dernier terme présentant un pôle, on le réécrit en introduisant la partie principale de Cauchy $PP \left\{ \frac{1}{x} \right\}$ qui "contourne" la singularité en $x = 0$, et en remplaçant cette dernière par un pic de Dirac :

$$\frac{1}{\omega_{f_0}^2 - \omega^2} \approx PP \left\{ \frac{1}{\omega_{f_0}^2 - \omega^2} \right\} + i\pi\delta(\omega_{f_0}^2 - \omega^2) \quad (\text{A-3.11})$$

En réécrivant la fonction de Dirac $\delta(\omega_{f_0}^2 - \omega^2) = \frac{1}{2\omega_{f_0}} \delta(\omega_{f_0} - \omega)$ on peut réécrire la susceptibilité pour un oscillateur :

$$\chi_{(\omega)}^{\text{osc}} = \frac{q^2 f_{f_0}^\epsilon}{m} \cdot PP \left\{ \frac{1}{\omega_{f_0}^2 - \omega^2} \right\} + \frac{i\pi q^2 f_{f_0}^\epsilon}{2m\omega_{f_0}} \delta(\omega_{f_0} - \omega) \quad (\text{A-3.12})$$

Pour rendre compte de ce qui se passe dans tout le matériau, il faut faire une somme sur l'ensemble des états vides et occupés, et sur les points \vec{k} de la zone de Brillouin :

$$\chi_{(\omega)} = \frac{q^2}{mV} \cdot \sum_{c,v,\vec{k}} f_{cv}^\epsilon PP \left\{ \frac{1}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \right\} + i \sum_{c,v,\vec{k}} \frac{\pi q^2 f_{cv}^\epsilon}{2m\omega_{cv}} \delta(\omega_{cv} - \omega) \quad (\text{A-3.13})$$

où V est le volume de la cellule élémentaire, et la force d'oscillateur se réécrit en fonction des niveaux de valence et de conduction en chaque point. La constante diélectrique $\epsilon_{(\omega)} = \epsilon_{1(\omega)} + i\epsilon_{2(\omega)}$ étant reliée à la susceptibilité par $\epsilon_{(\omega)} = 1 + 4\pi\chi_{(\omega)}$, on en déduit les expressions des parties réelle et imaginaire :

$$\begin{cases} \epsilon_{1(\omega)} = 1 + PP \sum_{c,v,\vec{k}} \frac{4\pi q^2}{Vm^2\hbar\omega_{cv}} \left| \langle c\vec{k} | \vec{\epsilon} | \vec{p} | v\vec{k} \rangle \right|^2 \frac{1}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \\ \epsilon_{2(\omega)} = \sum_{c,v,\vec{k}} \frac{4\pi^2 q^2}{Vm^2\hbar\omega_{cv}^2} \left| \langle c\vec{k} | \vec{\epsilon} | \vec{p} | v\vec{k} \rangle \right|^2 \delta(\omega_{cv} - \omega) \end{cases} \quad (\text{A-3.14})$$

Les deux sont liées par les relations de Kramers-Krönig :

$$\begin{cases} \epsilon_{1(\omega)} = 1 + \frac{2}{\pi} PP \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega' \epsilon_{2(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} \\ \epsilon_{2(\omega)} = \frac{2\omega}{\pi} PP \int_0^\infty d\omega' \frac{\epsilon_{1(\omega')}}{\omega^2 - \omega'^2} \end{cases} \quad (\text{A-3.15})$$

En utilisant les unités atomiques ($m = q = \hbar = 1$), on peut réécrire la partie imaginaire :

$$\epsilon_{2(\omega)} = \frac{4\pi^2}{\omega^2 V} \sum_{c,v,\vec{k}} \left| \langle c\vec{k} | \vec{\epsilon} | \vec{p} | v\vec{k} \rangle \right|^2 \delta(E_{c(\vec{k})} - E_{v(\vec{k})} - \omega) \quad (\text{A-3.16})$$

Le fonction de Dirac $\delta(E_{c(\vec{k})} - E_{v(\vec{k})} - \omega)$ peut être remplacée par une fonction gaussienne ou lorentzienne afin de tenir compte de l'étalement des pics. Par exemple, si la durée de vie $\tau_f = \frac{\hbar}{\Gamma_f}$ du niveau $|\phi_f\rangle$ a une valeur comparable ou supérieure à τ_{Rabi} , alors elle introduira un terme d'amortissement dans l'équation d'évolution (A-3.6) et le système répondra à l'oscillation du champ électrique avec du retard.

D'autre part, les effets de champ locaux ont été négligés. En effet suite à l'application d'un champ de vecteur d'onde $\vec{q} + \vec{G}$, il peut exister une réponse non négligeable de vecteur d'onde $\vec{q} + \vec{G}'$ (avec $\vec{G}' \neq \vec{G}$), écranté par la constante diélectrique :

$$\mathbf{E}_{(\vec{q} + \vec{G}', \omega)} = \sum_{\vec{G}} \epsilon_{\vec{G}'\vec{G}(\vec{q}, \omega)}^{-1} \mathbf{E}_{(\vec{q} + \vec{G}, \omega)} \quad (\text{A-3.17})$$

Pour des systèmes invariants par translation (cf modèle du Jellium, où toutes les charges sont délocalisées), les effets de champs locaux sont nuls ; on peut donc les négliger dans tes systèmes métalliques par exemple. En revanche pour les semi-conducteurs et les isolants, où la densité électronique est fortement inhomogène, il est nécessaire d'en tenir compte. Dans le cadre de l'approximation GW, la matrice diélectrique avec prise en charge des effets de champs locaux s'écrit dans la formulation d'Adler-Wiser :

$$\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'(\vec{q}, \omega)} = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{8\pi}{V |\vec{q} + \vec{G}| \cdot |\vec{q} + \vec{G}'|} \sum_{l, m, \vec{k}} \frac{[n_{l(\vec{k}-\vec{q})} - n_{m(\vec{k})}] M_{\vec{G}(\vec{k}, \vec{q})}^{lm} [M_{\vec{G}'(\vec{k}, \vec{q})}^{lm}]^*}{E_{l(\vec{k}-\vec{q})}^{OP} - E_{m(\vec{k})}^{OP} + \omega + i\delta} \quad (\text{A-3.17})$$

où $n_{m(\vec{k})}$ est le nombre d'occupation du niveau m en \vec{k} à température nulle, $E_{m(\vec{k})}^{OP}$ son énergie calculée dans l'approximation GW, et $M_{\vec{G}(\vec{k}, \vec{q})}^{lm} = \left\langle \Psi_{n(\vec{k}-\vec{q})} \left| e^{-i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} \right| \Psi_{m(\vec{k})} \right\rangle$.

A-3.b Au-delà de la RPA : prise en compte des effets excitoniques

Lorsqu'un électron est promu dans la bande de conduction, il laisse derrière lui un état vide, qui peut être modélisé par une particule appelé trou ; le trou a ainsi une charge $+e$, sa propre masse effective et sa propre fonction d'onde. L'électron et le trou forment un système de type hydrogénoïde appelé exciton. Il existe principalement deux types d'excitons : les excitons de Frenkel, pour lesquels l'électron et le trou sont fortement liés, et l'électron reste localisé près du trou ; et les excitons de Wannier-Mott, pour lesquels l'interaction entre l'électron et le trou est faible, et l'électron est très délocalisé par rapport au trou. Nous avons schématiquement représenté ces deux types d'excitons pour un réseau fictif sur la figure A-1.1.

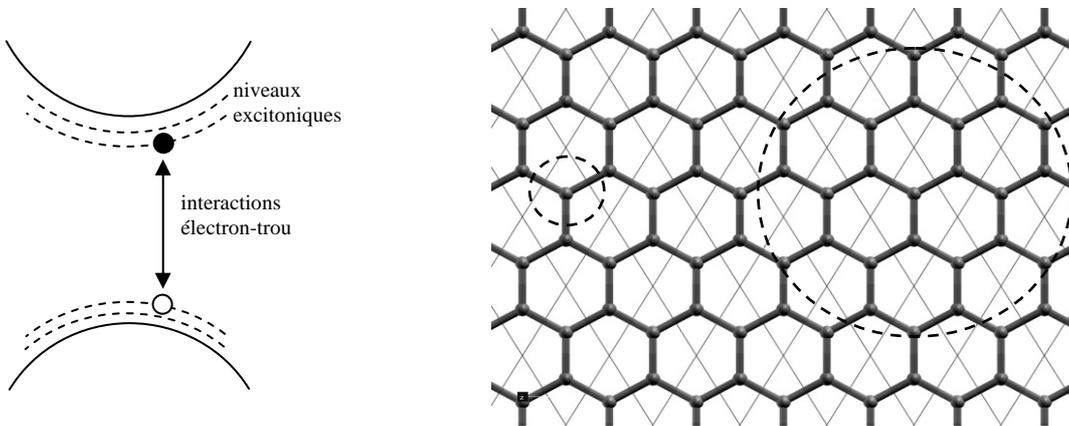


Fig.A-1.1 – Représentation schématique d'excitons ; à gauche : un exciton de Frenkel ; à droite : un exciton de Wannier-Mott.

Dans un schéma simple de type Wannier, où l'énergie de liaison de la paire est faible, les niveaux excitoniques peuvent être écrits simplement :

$$E^{\text{exc}} = E_g - \frac{g}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)} \quad (\text{A-3.18})$$

où E_g est la valeur du gap, $g = \frac{\mu}{\mu_H \mathcal{E}_\infty} E_H$ est un facteur par rapport aux niveaux d'énergie E_H de l'atome d'hydrogène, et le dernier terme approxime la forme du niveau excitonique autour de \vec{k} par une parabole. Comme les excitons rencontrés dans les matériaux "réels" sont souvent intermédiaires entre le modèle de Frenkel et celui de Wannier, il faut formuler un modèle plus puissant. Une fois de plus, le formalisme des fonctions de Green se révèle très puissant.

Dans le cadre de l'approximation GW, on définit une fonction de Green à deux particules qui sera le propagateur du couple de particules n'interagissant pas :

$$S_{(1,1',2,2')}^0 = G_{(1',2')} G_{(2,1)} \quad (\text{A-3.19})$$

La prise en compte des effets excitoniques revient à trouver une expression de S pour les particules interagissant. On définit le noyau d'interaction électron-trou :

$$\Xi_{(3,3',4,4')} = i\delta_{(3,4)} \delta_{(3',4')} W_{(3,3')} - i\delta_{(3,3')} \delta_{(4,4')} \bar{v}_{(3,4)} \quad (\text{A-3.20})$$

où le premier terme décrit l'interaction coulombienne électron-trou dynamiquement écrantée, et le second terme décrit la corrélation d'échange. Le propagateur de la paire se réécrit donc de façon auto-cohérente sous la forme d'une équation de Dyson :

$$S = S^0 + S^0 \Xi S \quad (\text{A-3.21})$$

Il s'agit de l'équation de Bethe-Salpeter ; elle peut être reformulée en une équation de type Schrödinger, qui donne accès à l'hamiltonien excitonique. Sa résolution par méthode itérative permettra de calculer les énergies des quasi-électrons et quasi-trous, et donc de tracer le spectre optique incluant les effets excitoniques.

Annexe B : Programmes utilisés

B-1 Le programme ABINIT

Développé sous licence GNU par l'équipe ABINIT à l'Université catholique de Louvain-La-Neuve en Belgique^[9,10], le programme ABINIT utilise les méthodes de pseudopotentiels, déterminés par des méthodes de gradients conjugués. Le programme est livré avec une brève documentation et une bibliographie sur les méthodes et algorithmes employés. Il permet d'effectuer des calculs *ab initio* de structure électronique, de structure de phonons, de forces de contrainte, de relaxation structurale, de tenseurs diélectriques... Il s'agit réellement d'un package complet, doté de fonctions simples et de variables claires ; un exemple de fichier d'entrée est présenté en Annexe C (programme C-). Un module PAW est même en cours de développement.

B-2 Le programme PAW

Développé par Peter Blöchl chez IBM à Zurich en Allemagne, le programme PAW effectue des calculs dans le cadre de la méthode PAW et de la dynamique moléculaire de Car et Parinello décrite plus haut. Il permet également de faire de la relaxation structurale via un algorithme de type Parinello-Raman, donne accès aux densités totale et de valence des composés, ainsi que de visualiser les fonctions d'onde. Grâce à la modélisation exacte des électrons de cœur, des paramètres hyperfin des atomes peuvent également être déterminés.

B-3 Les programmes GW et EXCITON

Développé par Brice Arnaud au cours de sa thèse, le programme GW se base sur la méthode PAW pour la détermination des énergies LDA, et effectue ensuite le calcul des énergies de quasi-particules dans le cadre de l'approximation GW, décrite en annexe A-2. Le programme EXCITON quant à lui, résout l'équation de Bethe-Salpeter et permet de tracer les spectres optiques avec prise en compte des effets excitoniques.

B-4 Analyse topologique des bassins atomiques : le programme InteGriTy

Développé par Philippe Rabiller du laboratoire GMCM de Rennes, InteGriTy est un programme permettant de faire une analyse topologique de Bader. En se basant sur les densités totale et de valence calculées via ABINIT ou PAW par exemple, il calcule le gradient de la densité et le suit jusqu'à trouver un atome (attracteur) ; il découpe ainsi l'espace en bassins atomiques, la limite de ces bassins étant définie par un changement de signe du gradient de la densité. De nombreux paramètres peuvent être tirés de cette analyse, comme le nombre d'électrons dans un bassin, la structure topologique du composé étudié (position des points critiques)... Dans le cadre de ce stage nous nous en sommes servi uniquement pour obtenir les transferts de charge, et des images des bassins atomiques.

B-5 Crédits calculs

Une partie des calculs effectués lors de ce stage ont été possible grâce au Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES), basé à Montpellier. Les calculs lourds, nécessitant un grand nombre de processeurs (jusqu'à 16 en parallèle) et une grande quantité de mémoire, n'auraient pas pu être réalisés en local.

B-6 Grandeurs liées à la convergence

Toutes les méthodes décrites plus haut sont auto consistantes, c'est-à-dire que la résolution des équations s'effectue de manière itérative jusqu'à ce que les résultats atteignent un résultat qui n'évoluera plus, qui sera considéré comme le résultat final. Les valeurs choisies de certaines grandeurs influent fortement sur la convergence du calcul, on peut citer :

- ☞ l'énergie de cut-off, qui est l'énergie maximale des ondes planes à prendre en compte pour modéliser la fonction d'onde ; un nombre trop petit d'ondes planes peut se révéler insuffisant à modéliser celle-ci, et un nombre trop grand augmentera considérablement les temps de calcul. La figure (A-4.1) montre l'évolution des valeurs de l'énergie potentielle et des énergies propres calculées avec PAW au point Γ pour le nitrure de bore hexagonal, en fonction de l'énergie de cut-off sélectionnée. Dans ce cas, les valeurs des bandes sont bien convergées à partir de 20 Ry, mais l'énergie totale ne commence à être bien convergée qu'à partir de 30 Ry.

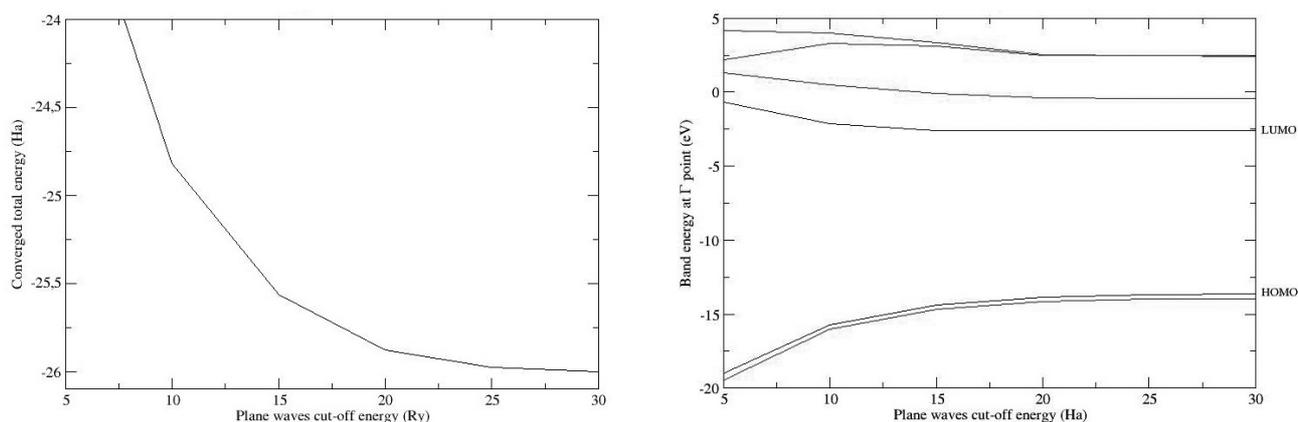


Fig.A-4.1 – Evolution de l'énergie totale (gauche) et de l'énergie des bandes autour du gap en Γ (droite) en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes pour le hBN.

- ☞ la division en points k de l'espace réciproque ; les calculs seront effectués en chacun de ces points k , et un échantillonnage insuffisant de la zone de Brillouin mènera à des résultats mal convergés ; à l'inverse un trop grand nombre de points k conduirait à des temps de calculs démesurés.
- ☞ dans le cadre de la LDA, le type de paramétrisation utilisée pour modéliser la fonctionnelle d'échange-corrélation ; durant ce stage nous avons travaillé avec une fonctionnelle purement locale de type Perdew et Zunger^[11], mais il existe aussi des fonctionnelles semi-locales qui prennent en compte le gradient de la densité, jusqu'aux fonctionnelles de type gradient généralisé (GGA).
- ☞ dans le cadre des méthodes pseudopotentiel, le choix du pseudopotentiel joue également un grand rôle ; déterminé pour un atome dans un type de composé, il n'est pas trivial qu'un pseudopotentiel soit valable pour le même atome dans un composé différent. Ce problème de transportabilité est crucial lors de la détermination d'un pseudopotentiel.
- ☞ dans le cadre de la méthode PAW, le nombre de projecteurs utilisés dans les régions d'augmentation jouera également un rôle.
- ☞ pour le calcul des propriétés optiques, le nombre de bandes prises en compte ; si l'on restreint trop le nombre de bandes, alors on supprimera du spectre certaines transitions.

La vérification de la convergence des calculs est une étape cruciale en modélisation numérique. Selon la complexité et la taille du système, la convergence peut être plus ou moins longue à atteindre, ce qui constitue un temps de recherche supplémentaire à l'obtention de résultats fiables.

Annexe C : Calcul de l'expression de l'énergie des orbitales p_z par une méthode de liaisons fortes

L'approximation des liaisons fortes pour le feuillet de nitrure de bore met en jeu deux atomes par maille. On indicera ces atomes **N** et **B**, et on établit les deux fonctions de Bloch correspondantes sous la forme :

$$\begin{cases} \psi_{\vec{k}}^N(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \cdot \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} \\ \psi_{\vec{k}}^B(\vec{r}) = \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \cdot \phi_{(\vec{r}-(\vec{R}_m-\vec{\tau}_B))} \end{cases} \quad (\text{C-1})$$

où $\vec{\tau}_B$ est le vecteur de translation de l'atome N à l'atome B. La fonction d'onde électronique totale dans le réseau s'écrit alors sous la forme :

$$|\psi\rangle = c_N \cdot |\psi_{\vec{k}}^N\rangle + c_B \cdot |\psi_{\vec{k}}^B\rangle \quad (\text{C-2})$$

Si le réseau compte N mailles, l'hamiltonien correspondant sera une matrice $2N \times 2N$. Or le réseau étant périodique, cet hamiltonien est diagonal par blocs puisque la valeur moyenne de l'énergie est nulle entre 2 états d'indice \vec{k} différents. En se plaçant dans la base $\{|\psi_{\vec{k}}^N\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B\rangle\}$ des fonctions de Bloch, on peut ramener l'hamiltonien à une matrice 2×2 . Déterminer l'énergie associée à cet hamiltonien revient à résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{C-3})$$

soit :

$$c_N \cdot H|\psi_{\vec{k}}^N\rangle + c_B \cdot H|\psi_{\vec{k}}^B\rangle = E \cdot (c_N \cdot |\psi_{\vec{k}}^N\rangle + c_B \cdot |\psi_{\vec{k}}^B\rangle) \quad (\text{C-4})$$

La projection sur les états $\psi_{\vec{k}}^N$ et $\psi_{\vec{k}}^B$ donne respectivement :

$$\begin{cases} c_N \cdot \langle \psi_{\vec{k}}^N | H | \psi_{\vec{k}}^N \rangle + c_B \cdot \langle \psi_{\vec{k}}^N | H | \psi_{\vec{k}}^B \rangle = E \cdot (c_N \cdot \langle \psi_{\vec{k}}^N | \psi_{\vec{k}}^N \rangle + c_B \cdot \langle \psi_{\vec{k}}^N | \psi_{\vec{k}}^B \rangle) \\ c_N \cdot \langle \psi_{\vec{k}}^B | H | \psi_{\vec{k}}^N \rangle + c_B \cdot \langle \psi_{\vec{k}}^B | H | \psi_{\vec{k}}^B \rangle = E \cdot (c_N \cdot \langle \psi_{\vec{k}}^B | \psi_{\vec{k}}^N \rangle + c_B \cdot \langle \psi_{\vec{k}}^B | \psi_{\vec{k}}^B \rangle) \end{cases} \quad (\text{C-5})$$

$\langle \psi_{\vec{k}}^i | H | \psi_{\vec{k}}^j \rangle$ regroupe les énergies cinétiques et potentielles, et $\langle \psi_{\vec{k}}^i | \psi_{\vec{k}}^j \rangle$ représente le recouvrement des orbitales entre proches voisins. Afin d'alléger les équations, on adoptera les notations suivantes :

$$\begin{cases} H_{ij} = \langle \psi_{\vec{k}}^i | H | \psi_{\vec{k}}^j \rangle \\ S_{ij} = \langle \psi_{\vec{k}}^i | \psi_{\vec{k}}^j \rangle \end{cases} \quad (\text{C-6})$$

De plus on considère les orbitales normées : $S_{ii} = 1$; le système (C-5) devient:

$$\begin{cases} c_N \cdot H_{NN} + c_B \cdot H_{NB} = E \cdot (c_N + c_B \cdot S_{NB}) \\ c_N \cdot H_{BN} + c_B \cdot H_{BB} = E \cdot (c_N \cdot S_{BN} + c_B) \end{cases} \quad (\text{C-7})$$

$$\begin{cases} c_N \cdot (H_{NN} - E) + c_B \cdot (H_{NB} - E \cdot S_{NB}) = 0 \\ c_N \cdot (H_{BN} - E \cdot S_{BN}) + c_B \cdot (H_{BB} - E) = 0 \end{cases} \quad (\text{C-8})$$

Les atomes **N** et **B** occupant des sites différents, leurs termes énergétiques seront différents :

$$H_{BN} = \langle \psi_B | H | \psi_N \rangle \neq \langle \psi_N | H | \psi_B \rangle^* = H_{NB}^* \quad (\text{C-9})$$

En revanche les termes de recouvrement seront bien complémentaires :

$$S_{BN} = \langle \psi_B | \psi_N \rangle = \langle \psi_N | \psi_B \rangle^* = S_{NB}^* \quad (\text{C-10})$$

Le système (C-5) revient finalement à calculer le déterminant séculaire de la matrice en énergie, soit successivement :

$$\begin{vmatrix} H_{BB} - E & H_{BN} - E \cdot S_{BN} \\ H_{NB} - E \cdot S_{BN}^* & H_{NN} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{C-11})$$

$$\begin{aligned} E^2 (1 - |S_{BN}|^2) + E (-H_{BB} - H_{NN} + H_{BN} \cdot S_{BN}^* + S_{BN} \cdot H_{NB}) \\ + H_{NN} H_{BB} - H_{NB} H_{BN} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C-12})$$

On obtient une équation du second degré en E . De nouveaux raccourcis permettront de clarifier les notations :

$$\begin{cases} E_0 = \frac{H_{BB} + H_{NN}}{2} \\ E_1 = S_{BN} \cdot H_{NB} + H_{BN} \cdot S_{BN}^* \\ E_2 = H_{BB} H_{NN} - H_{NB} \cdot H_{BN} \\ E_3 = 1 - S_{BN} \cdot S_{BN}^* \end{cases} \quad (\text{C-13})$$

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

$$E^2 \cdot (E_3) + E \cdot (-2E_0 + E_1) + (E_2) = 0 \quad (\text{C-14})$$

et son déterminant :

$$\Delta = (-2E_0 + E_1)^2 - 4E_2 \cdot E_3 \quad (\text{C-15})$$

Cette équation admet deux racines réelles, qui sont les valeurs de l'énergie permises pour les électrons p_z du graphène :

$$E^{\pm}(\vec{k}) = \frac{-(-2E_0 + E_1) \pm \sqrt{(-2E_0 + E_1)^2 - 4E_2 \cdot E_3}}{2E_3} \quad (\text{C-16})$$

On choisit ici le nombre de voisins à prendre en compte. Dans la structure en "nid d'abeille" du feuillet de BN, la distance entre premiers voisins est bien plus petite que la distance entre voisins d'ordre supérieur :

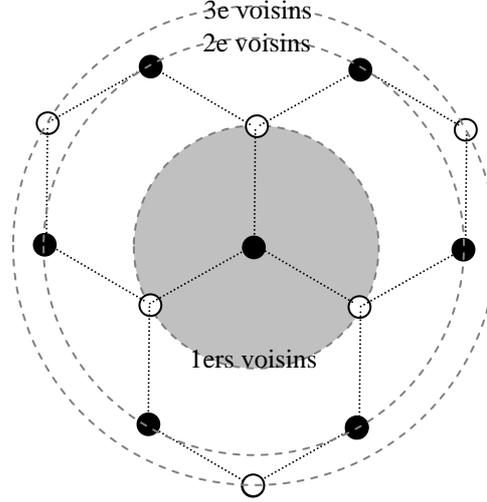


Fig.C-1 – Disposition des différents voisins dans le feuillet de BN.

L'interaction avec les voisins d'ordre deux ou plus peut ainsi être négligée ; on bornera les calculs aux seuls premiers voisins, ce qui fait intervenir les trois approximations suivantes :

①

Les énergies H_{NN} et H_{BB} deviennent des constantes, puisque les premiers voisins d'un atome **N** ne peuvent être que des atomes **B** et inversement (N est le nombre de mailles élémentaires dans le cristal) :

$$H_{NN} = \frac{1}{N} \sum_n \sum_{n''} \left\langle \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} \left| H \right| \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_{n''})} \right\rangle \cdot e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{n''} - \vec{R}_n)} = \frac{1}{N} \sum_n \left\langle \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} \left| H \right| \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} \right\rangle = \varepsilon_{NN}$$

et de même $H_{BB} = \varepsilon_{BB}$, on introduit donc le paramètre Δ tel que :

$$\begin{cases} \varepsilon_{BB} = E_0 + \Delta \\ \varepsilon_{NN} = E_0 - \Delta \end{cases} \quad (\text{C-17})$$

②

L'interaction entre atomes **N** et **B** ne se fait qu'avec les mailles voisines, localisées dans la même maille et dans les mailles en \vec{a}_1 et $-\vec{a}_2$ (voir Fig.C-1) :

$$H_{NB} = \frac{1}{N} \sum_n \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_N)} \cdot \left\langle \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} \left| H \right| \phi_{(\vec{r}-(\vec{R}_m - \vec{r}_B))} \right\rangle$$

$$H_{NB} = \gamma \cdot (e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{+i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + 1) \quad (\text{C-18})$$

avec γ l'intégrale de saut (ou intégrale d'échange ou d'énergie) entre les deux orbitales :

$$\gamma = \left\langle \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} \left| H \right| \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n-\vec{\tau}_B)} \right\rangle$$

③ De la même manière :

$$S_{NB} = s_0 \cdot \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{+i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + 1 \right) \quad (\text{C-19})$$

avec s_0 l'intégrale de recouvrement des deux orbitales :

$$s_0 = \left\langle \phi(\vec{r}-\vec{R}_n) \left| \phi(\vec{r}-\vec{R}_n-\vec{\tau}_B) \right. \right\rangle$$

On recalcule donc les E_0, E_1, E_2 et E_3 ; et en introduisant la fonction :

$$\begin{aligned} f_{(\vec{k})} &= \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{+i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + 1 \right) \cdot \left(e^{+i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + 1 \right) \\ f_{(\vec{k})} &= 3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)) \end{aligned} \quad (\text{C-20})$$

on trouve :

$$\begin{cases} E_0 = 0 & (\text{posé comme origine des énergies}) \\ E_1 = 2\gamma \cdot s_0 \cdot f_{(\vec{k})} \\ E_2 = -\Delta^2 - \gamma^2 \cdot f_{(\vec{k})} \\ E_3 = 1 - s_0^2 \cdot f_{(\vec{k})} \end{cases} \quad (\text{C-21})$$

En réécrivant l'expression (C-16) avec ces nouvelles notations, on obtient ainsi l'expression finale de l'énergie des électrons p_z pour le feuillet isolé de BN :

$$E_{(\vec{k})}^{\pm} = \frac{-\gamma s_0 f_{(\vec{k})} \mp \sqrt{\Delta^2 + (\gamma^2 - \Delta^2 s_0^2) f_{(\vec{k})}}}{1 - s_0^2 f_{(\vec{k})}} \quad (\text{C-21})$$

Annexe D : Programmes FORTRAN

Nous présentons ici les programmes que nous avons développés au cours de ce stage. Tous ont été écrits en FORTRAN par moi-même, parfois avec l'aide de Brice ARNAUD.

D-1 Calcul de l'énergie des orbitales p_z pour le feuillet isolé de nitrure de bore par une méthode de liaisons fortes

```
12 avr 05 11:55 pz_band_structure_hBN.f90 Page 1/3
PROGRAM band_structure
!*****
! 2005, Pierre HIREL - DEA Univ. Rennes1
! LCAO calculation for band structure of pz orbitals in hBN
!*****

IMPLICIT NONE

INTEGER :: ndirection, number_of_kpoints, ixyz, i
INTEGER, PARAMETER :: npoint=10 ! number of divisions along each direction
REAL*8 :: factor, pi, normal, step1, norm2, norm3, step2, norm3, step3
REAL*8 :: epsilon0, gamma, delta, s0
REAL*8, PARAMETER :: au=0.5292d0 ! conversion factor in au
REAL*8, PARAMETER :: a=4.73d0 ! lattice parameter in A
REAL*8 :: a1(3) ! first lattice vector for graphene plane
REAL*8 :: a2(3) ! second lattice vector for graphene plane
REAL*8 :: b1(3) ! first reciprocal vector for graphene plane
REAL*8 :: b2(3) ! second reciprocal vector for graphene plane
REAL*8 :: K_point(3)
REAL*8 :: Gamma_point(3)
REAL*8 :: M_point(3)
REAL*8 :: K_Gamma_dir(3)
REAL*8 :: Gamma_M_dir(3)
REAL*8 :: M_K_dir(3)
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: norme
REAL*8, DIMENSION(:,:), ALLOCATABLE :: kpt_bs

epsilon0 = 0.d0
gamma = 2.58d0
delta = 2.24d0 ! Energy difference B-N = gap/2
s0 = -0.018d0

!*****
! Definition of lattice vectors
!*****
a1(:)=0.d0
a1(1)=a/2.d0
a1(2)=-a*DSQRT(3.d0)/2.d0
a2(:)=0.d0
a2(1)=a/2.d0
a2(2)=a*DSQRT(3.d0)/2.d0

!*****
! Definition of reciprocal vectors
!*****
PRINT *, 'lattice parameter is equal to', a, ' Angströms'
pi=4.d0*ATAN(1.d0)
PRINT *, 'pi', pi
factor=2.d0*pi/(a*DSQRT(3.d0))
b1(:)=0.d0
b1(1)=factor*DSQRT(3.d0)
b1(2)=-factor
b2(:)=0.d0
b2(1)=factor*DSQRT(3.d0)
b2(2)=factor

!*****
! Definition of high symmetry points and directions
!*****
```

```

i in reciprocal space
Gamma_point(:)=0.d0
K_point(:)=(b1(:)/3.d0)+(b2(:)/3.d0)
M_point(:)=(b2(:)/2.d0)

K_Gamma_dir(:)=K_point(:)
Gamma_M_dir(:)=M_point(:)
M_K_dir(:)=K_point(:)-M_point(:)
norm1=DSQRT(DOT_PRODUCT(K_Gamma_dir, K_Gamma_dir))
norm2=DSQRT(DOT_PRODUCT(Gamma_M_dir, Gamma_M_dir))
norm3=DSQRT(DOT_PRODUCT(M_K_dir, M_K_dir))
K_Gamma_dir(:)=K_Gamma_dir(:)/norm1
Gamma_M_dir(:)=Gamma_M_dir(:)/norm2
M_K_dir(:)=M_K_dir(:)/norm3

step1=norm1/REAL(npoint-1)
step2=norm2/REAL(npoint-1)
step3=norm3/REAL(npoint-1)
number_of_kpoints=npoint

i=====
i Definition of the k vector along each direction
i=====
ALLOCATE (norme(3*(number_of_kpoints)))
norme(:)=0.d0

PRINT*, 'K=(0.885 0.0)'
DO i=1, number_of_kpoints
  norme(i)=REAL(i-1)*step1
  kpt_bs(:,:)=K_point(:)+norme(i)*K_Gamma_dir(:)
  WRITE(*,1) 'kpt', i, ')=', (kpt_bs(ixyz, 1), xyz=1, 3)
END DO

PRINT*, 'Gamma=(0.0)'
DO i=(number_of_kpoints)+1, 2*(number_of_kpoints)-1
  norme(i)=norm1*REAL(i-number_of_kpoints)*step2
  kpt_bs(:,:)=REAL(i-number_of_kpoints)*step2*Gamma_M_dir(:)
  WRITE(*,1) 'kpt', i, ')=', (kpt_bs(ixyz, 1), xyz=1, 3)
END DO

PRINT*, 'M=(0.664 0.383467 0)'
DO i=2*(number_of_kpoints), 3*(number_of_kpoints)-3
  norme(i)=norm1*norm2*REAL(i+2-2*(number_of_kpoints))*step3
  kpt_bs(:,:)=k
  &M_point(:)+REAL(i+2-2*(number_of_kpoints))*step3*M_K_dir(:)
  WRITE(*,1) 'kpt', i, ')=', (kpt_bs(ixyz, 1), xyz=1, 3)
END DO
PRINT*, 'K=(0.885 0.0)'

1 format(a4,i2,a2,3f20.17)

i=====
i Writing data in xmgrace compatible file
i=====
OPEN(UNIT=300,FILE='BAND_STRUCTURE.dat',STATUS='UNKNOWN',FORM='FORMATTED')
DO i=1, 3*(number_of_kpoints)-3
  WRITE(*,'(a312,a5,f19.17)') 'i=', i, 'f=', f(a1,a2,kpt_bs(:, i))
  k(-gamma*s0*f(a1,a2,kpt_bs(:, i)))&

```

```

&-DSQRT(DABS((delta*delta*(1-s0*s0*f(a1,a2,kpt_bs(:, i)))) &
&-gamma*gamma*0*epsilon0 &
&+(gamma*gamma*f(a1,a2,kpt_bs(:, i)))))) &
&/((1.d0 - s0*s0*f(a1,a2,kpt_bs(:, i))) &
&+delta*&
&(-gamma*s0*f(a1,a2,kpt_bs(:, i)))&
&-DSQRT(DABS((delta*delta*(1-s0*s0*f(a1,a2,kpt_bs(:, i)))) &
&-gamma*gamma*0*epsilon0 &
&+(gamma*gamma*f(a1,a2,kpt_bs(:, i)))))) &
&/((1.d0 - s0*s0*f(a1,a2,kpt_bs(:, i)))&
&+delta)

END DO
CLOSE (UNIT=300)
DEALLOCATE (norme)
DEALLOCATE (kpt_bs)

CONTAINS
FUNCTION f(a1, a2, kpt)
  IMPLICIT NONE
  REAL*8, INTENT(IN) :: a1(3)
  REAL*8, INTENT(IN) :: a2(3)
  REAL*8, INTENT(IN) :: kpt(3)
  REAL*8 :: f
  f=DABS(3.d0+2.d0*DCOS(DOT_PRODUCT(kpt, a1+a2))&
&+2.d0*DCOS(DOT_PRODUCT(kpt, a1))&
&+2.d0*DCOS(DOT_PRODUCT(kpt, a2)))

END FUNCTION
END PROGRAM band_structure

```

D-2 Calcul de la structure de bandes d'une cellule vide

10 jun 05 14:45	10 jun 05 14:45	vacuum_BS.f90	Page 2/3
<pre> PROGRAM band_structure ! ! Pierre HIREL - DEA Univ. Rennes1, 2005 ! Vacuum in a box band structure ! along K-Gamma-M-K path ! ! IMPLICIT NONE INTEGER :: G, n, n3, ndirection, ixyz, i, p, q, r, pq INTEGER, PARAMETER :: nkpt1=20, nkpt2=20, nkpt3=10 ! number of divisions along e ach direction REAL*8 :: C, factor, length, pi, norm1, step1, norm2, step2, norm3, step3 REAL*8, PARAMETER :: au=0.5292d0 ! conversion factor in au REAL*8, PARAMETER :: a=4.73d0 ! lattice parameter in Angstrom REAL*8 :: a1(3) ! first lattice vector REAL*8 :: a2(3) ! second lattice vector REAL*8 :: a3(3) ! third lattice vector REAL*8 :: b1(3) ! first reciprocal vector REAL*8 :: b2(3) ! second reciprocal vector REAL*8 :: b3(3) ! third reciprocal vector REAL*8 :: K_point(3) REAL*8 :: Gamma_point(3) REAL*8 :: M_point(3) REAL*8 :: K_Gamma_dir(3) REAL*8 :: Gamma_M_dir(3) REAL*8 :: M_K_dir(3) REAL*8 :: M_K_dir(3) REAL*8, DIMENSION(:,), ALLOCATABLE :: norme REAL*8, DIMENSION(:,), ALLOCATABLE :: kpt_bs, k_G REAL*8, DIMENSION(:,), ALLOCATABLE :: Eigen pi=4.d0*ATAM(1.d0) PRINT*, pi, pi length=0.529177249d0 ! Bohr-Angström conversion factor ! Primitive vectors are in Angstrom, reciprocal in 1/Angstrom PRINT*, 'Enter c in Angstroms (hBN interlayer: 3.32 Å)' READ*, c ! ! Definition of lattice vectors ! a1(:)=0.d0 a1(1)=a/2.d0 a1(2)=-a*DSQRT(3.d0)/2.d0 a2(:)=0.d0 a2(1)=a/2.d0 a2(2)=a*DSQRT(3.d0)/2.d0 a3(:)=0.d0 a3(3)=c ! ! Definition of reciprocal vectors ! PRINT*, 'lattice parameter is equal to', a, ' Angstroms' factor = 2.d0*pi/(a*DSQRT(3.d0)) b1(:)=0.d0 b1(1)=factor*DSQRT(3.d0) b1(2)=-factor </pre>	<pre> b2(:)=0.d0 b2(1)=factor*DSQRT(3.d0) b2(2)=factor b3(:)=0.d0 b3(3)=2.d0*pi/c ! ! Definition of high symmetry points and directions ! in reciprocal space ! Gamma_point(:)=0.d0 M_point(:)=(b1(:)/3.d0)+(b2(:)/3.d0) K_point(:)=(b1(:)/3.d0)+(b2(:)/2.d0) K_Gamma_dir(:)=K_point(:) Gamma_M_dir(:)=M_point(:) M_K_dir(:)=K_point(:)-M_point(:) norm1=DSQRT(DOT_PRODUCT(K_Gamma_dir, K_Gamma_dir)) norm2=DSQRT(DOT_PRODUCT(Gamma_M_dir, Gamma_M_dir)) norm3=DSQRT(DOT_PRODUCT(M_K_dir, M_K_dir)) K_Gamma_dir(:)=K_Gamma_dir(:)/norm1 Gamma_M_dir(:)=Gamma_M_dir(:)/norm2 M_K_dir(:)=M_K_dir(:)/norm3 step1=norm1/REAL(nkpt1-1) step2=norm2/REAL(nkpt2-1) step3=norm3/REAL(nkpt3-1) ! ! Definition of the k vector along each direction ! OPEN(UNIT=300, FILE='band_vacuum.dat', STATUS='UNKNOWN', FORM='FORMATTED') ALLOCATE(norme(nkpt1+nkpt2+nkpt3)) ALLOCATE(kpt_bs(3, nkpt1+nkpt2+nkpt3)) ALLOCATE(k_G(3, nkpt1+nkpt2+nkpt3)) ALLOCATE(Eigen(nkpt1+nkpt2+nkpt3, 125)) norme(:)=0.d0 PRINT*, 'K=(1.673 0 0)' DO i=1, nkpt1 norme(i) = REAL(i-1)*step1 kpt_bs(:, i) = K_point(:)+norme(i)*K_Gamma_dir(:) WRITE(*,1) 'kpt(', i, ')=', (kpt_bs(ixyz, i), ixyz=1, 3) END DO PRINT*, 'Gamma=(0 0 0)' DO i=nkpt1+1, nkpt1+1+nkpt2-2 norme(i) = norm1+REAL(i-nkpt1)*step2 kpt_bs(:, i) = REAL(i-nkpt1)*step2*Gamma_M_dir(:) WRITE(*,1) 'kpt(', i, ')=', (kpt_bs(ixyz, i), ixyz=1, 3) END DO PRINT*, 'M=(1.255 0.724 0)' DO i=nkpt1+1+nkpt2-1, nkpt1+1+nkpt2+nkpt3-3 norme(i) = norm1+norm2+REAL(i-2-nkpt1-1-nkpt2)*step3 kpt_bs(:, i) = & &M_point(:)+REAL(i+2-nkpt1-1-nkpt2)*step3*M_K_dir(:) WRITE(*,1) 'kpt(', i, ')=', (kpt_bs(ixyz, i), ixyz=1, 3) END DO PRINT*, 'K=(1.673 0 0)' </pre>		

```

1 format (a4,i3,a2,3f20.17)
! Writing data to file
DO i=1, nkpt+1+nkpt2+nkpt3-3
  G=1
  DO p=-2,2
    DO q=-2,2
      DO r=-2,2
        k_G(:,1) = kpt_bs(:,1) + p*b1(:) + q*b2(:) + r*b3(:) !Definition of
        ! Eigen = (k+G)^2/2m* Hartree
        Eigen(i,G) = (DOT_PRODUCT(k_G(:,1),k_G(:,1)))/(2.40*1.0540)) *27.2d0
!Energy in eV
WRITE(300,*) norme(i), Eigen(i,G)+4.76d0 ! Shift for superpositio
n with PAV BS
G=G+1
      ENDDO
    ENDDO
  ENDDO
ENDDO

DEALLOCATE (norme)
DEALLOCATE (kpt_bs)
DEALLOCATE (k_G)
DEALLOCATE (Eigen)
CLOSE (UNIT=300)

END PROGRAM band_structure

```

D-3 Calcul des positions atomiques pour n'importe quel nanotube (n,m) de carbone ou de nitrure de bore par enroulement d'un feuillet

```

16 mai 05 14:37          NANOSCAL.f90          Page 2/13
PROGRAM nanotube_structure
! ARNAUD Brice, HIREL Pierre
! Universite de Rennes1 - 2005
! This program generates atomic positions of Carbon
! and Boron Nitride Nanotubes from calculated positions
! of atoms in a single sheet. Then it writes input data files
! for PAW and ABINIT programs.
!*****
IMPLICIT NONE
INTEGER :: cnatom, ixyz, n, m, natom, p, q, iat, beta_1, beta_2, jat, d
REAL*8 :: a, a0, c, length, length_perpendicular, length_parallel, zero
REAL*8 :: pi, vol, vol_cell, x, y, radius, alpha_1, alpha_2, phi, a_cell, dnt
REAL*8 :: a1(3), a2(3), a3(3), a_perpendicular(3), a_parallel(3), b1(3)
REAL*8 :: at_prim(3,2), at1(3), at2(3), at3(3), at4(3), at3(3), diff(3)
REAL*8 :: b_perpendicular(3), b_parallel(3), coord(3)
INTEGER, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: at_type
REAL*8, DIMENSION(:,:), ALLOCATABLE :: at_pos
LOGICAL :: new, graphite
CHARACTER(LEN=3) :: c_3
CHARACTER(LEN=10) :: atom_name
CHARACTER(LEN=3) :: gra, st

pi=4.d0*DATAN(1.d0)
zero=0.d0
length=0.529177249d0 ! Bohr-Angström conversion factor
PRINT*, '*****'
PRINT*, '** NANOSCAL v.0.5b'
PRINT*, '**'
PRINT*, '** NANOSCAL Structure Calculation'
PRINT*, '**'
PRINT*, '** ARNAUD Brice, HIREL Pierre'
PRINT*, '** Université de Rennes1 - 2005'
PRINT*, '**'
PRINT*, '** This program generates atomic positions for any'
PRINT*, '** Carbon or Boron Nitride Nanotubes by rolling'
PRINT*, '** a single sheet.'
PRINT*, '**'
PRINT*, '** Do you want to study a Carbon or Boron Nitride nanotube (C/BN)?'
READ*, gra
IF (gra.EQ. 'C') THEN
    graphite = .TRUE.
PRINT*, 'This will calculate atomic positions for Carbon Nanotubes.'
PRINT*, 'Enter the C-C bond length a0 in Bohr'
PRINT*, '(0=experimental; a0 = 2.683 Bohr for graphene sheet)'
ELSE
    IF (gra.EQ. 'BN') THEN
        graphite = .FALSE.
PRINT*, 'This will calculate atomic positions for Boron Nitride Nanotubes.'
PRINT*, 'Enter the B-N bond length a0 in Bohr'
PRINT*, '(0=experimental; a0 = 2.732 Bohr for BN sheet)'
ELSE
    PRINT*, 'Incorrect input data'
STOP
ENDIF
ENDIF
READ*, a0
IF (a0==0) THEN
    IF (graphite) THEN
        a0 = 1.42d0 ! Angstrom
    ELSE

```

```

16 mai 05 14:37          NANOSCAL.f90          Page 2/13
ENDIF
a0 = 1.44568d0 ! Angstrom
ENDIF
a=a0*sqrt(3.d0)
WRITE(*,10), 'The length of lattice vector is ', a/length, ' Bohr.'
10 FORMAT (a32.f21.17,a7)
PRINT*, 'Enter n'
READ*, n
PRINT*, 'Enter m'
READ*, m
! Definition of lattice vectors (all in Angstrom)
a1(:)=0.d0
a1(1)=DSQRT(3.d0)*a/2.d0
a1(2)=a/2.d0
a2(:)=0.d0
a2(1)=DSQRT(3.d0)*a/2.d0
a2(2)=-a/2.d0
a3(:)=0.d0
a3(3)=1.d0 ! Defined for vector products, precise value not necessary
at_prim(:,:)=0.d0
at_prim(1,1)=0.d0
at_prim(1,2)=a0
CALL vect_product(a2, a3, b1)
vol_cell=DABS(DOT_PRODUCT(a1, b1))
IF (n==m) THEN
    WRITE(*,20), 'The nanotube (' , n, ', ', m, ') is of armchair type.'
    20 FORMAT (a14,i2,a1,i2,a22)
ELSE
    IF (n==0) THEN
        WRITE(*,30), 'The nanotube (' , n, ', ', m, ') is of zigzag type.'
        30 FORMAT (a14,i2,a1,i2,a20)
    ELSE
        IF (m==0) THEN
            m=n
            n=0
            WRITE(*,35), 'The nanotube (' , m, ', ', n, ') is of zigzag type.'
            35 FORMAT (a14,i2,a1,i2,a20)
        ELSE
            WRITE(*,40), 'The nanotube (' , n, ', ', m, ') is chiral.'
            40 FORMAT (a14,i2,a1,i2,a12)
        END IF
    END IF
ENDIF
! Calculating coordinates of nanotube basis vectors (real and reciprocal)
a_perpendicular(:)=REAL(n)*a1(:)+REAL(m)*a2(:)
d=pgcd(2*n+m, 2*m+n)
a_parallel(:)=(12.d0*REAL(m)-REAL(n))/REAL(d))*a1(:)-
& ((12.d0*REAL(n)+REAL(m))/REAL(d))*a2(:)
length_perpendicular=DSQRT(DOT_PRODUCT(a_perpendicular, a_perpendicular))
radius_parallel=DSQRT(DOT_PRODUCT(a_parallel, a_parallel))
radius_length_perpendicular=(2.d0*pi) ! Angstrom
CALL vect_product(a_parallel, a3, b_perpendicular)
vol=DABS(DOT_PRODUCT(a_perpendicular, b_perpendicular)) ! Angstrom*3
CALL vect_product(a3, a_perpendicular, b_parallel)
b_perpendicular(:)=2.d0*pi*b_perpendicular(:)/vol
b_parallel(:)=2.d0*pi*b_parallel(:)/vol

```



```

=====
WRITE(600,*)'6', (at_pos(ixyz, iat), ixyz=1, 3)
END DO
CLOSE(unit=600)
ELSE
OPEN(unit=600, FILE='BN_sheet.xsf', FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')
WRITE(600,*)'ATOMS'
DO iat=1, natom
IF (at_type(iat)=1) THEN
=====
Boron atom
=====
WRITE(600,*)'3', (at_pos(ixyz, iat), ixyz=1, 3)
ELSE
=====
Nitrogen atom
=====
WRITE(600,*)'7', (at_pos(ixyz, iat), ixyz=1, 3)
END IF
END DO
CLOSE(unit=600)
END IF
IF (graphite) THEN
OPEN(unit=600, FILE='C_NT_atoms.xsf', FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')
OPEN(unit=700, FILE='C_NT_structure.xsf', FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')
ELSE
OPEN(unit=600, FILE='BN_NT_atoms.xsf', FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')
OPEN(unit=700, FILE='BN_NT_structure.xsf', FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')
END IF
WRITE(600,*)'ATOMS'
WRITE(700,*)'CRYSTAL'
WRITE(700,*)'PRIMVEC'
WRITE(700,*) a_cell, zero, zero
WRITE(700,*) a_cell/2.d0, a_cell*DSQRT(3.d0)/2.d0, zero
WRITE(700,*) zero, zero, length_parallel
WRITE(700,*)'CONVVEC'
WRITE(700,*) a_cell, zero, zero
WRITE(700,*) a_cell/2.d0, a_cell*DEGRFT(3.d0)/2.d0, zero
WRITE(700,*) zero, zero, length_parallel
WRITE(700,*)'PRIMCOORD'
WRITE(700,*) natom, '1'
DO iat=1, natom
coord(:)=at_pos(:, iat)
x=DOT_PRODUCT(coord, a_perpendicular)/length_perpendicular
y=DOT_PRODUCT(coord, a_parallel)/length_parallel
IF (graphite) THEN
WRITE(600,*)'6', radius*DCOS(phi), radius*DSIN(phi), y
WRITE(700,*)'6', radius*DCOS(phi)+(3*a_cell/4.d0), &
radius*DSIN(phi)+(a_cell*DSQRT(3.d0)/4.d0), y
ELSE
IF (at_type(iat)=1) THEN
WRITE(600,*)'5', radius*DCOS(phi), radius*DSIN(phi), y
WRITE(700,*)'5', radius*DCOS(phi)+(3*a_cell/4.d0), &
radius*DSIN(phi)+(a_cell*DSQRT(3.d0)/4.d0), y
ELSE
WRITE(600,*)'7', radius*DCOS(phi), radius*DSIN(phi), y
WRITE(700,*)'7', radius*DCOS(phi)+(3*a_cell/4.d0), &
radius*DSIN(phi)+(a_cell*DSQRT(3.d0)/4.d0), y
END IF
END DO
CLOSE(unit=600)
CLOSE(unit=700)
WRITE(300,*)'STRUCTURE'
! Input in Angstrom in PAW

```

```

=====
WRITE(300,*)'GENERIC LUNIT=1.000000'END*
WRITE(300,*)'OCCUPATIONS NBAND=' , INT((natom/2.d0)*8.d0), 'END'
75 format (a19,i3,a5)
WRITE(300,*)'KPOINTS DIV=228'END*
WRITE(300,80)'ILATICE1=', a_cell/length, zero, zero
WRITE(300,80)' , a_cell/(2.d0*length), a_cell*DSQRT(3.d0)/(2.d0*length),
zero
80 format (a13,3f25.17)
WRITE(300,90)' , zero, zero, length_parallel/length, 'END'
90 format (a13,3f25.17,a5)
WRITE(400,*) '# Non-relaxed nanotube band structure'
WRITE(500,*) '# Relaxation of cell vector along the nanotube axis'
WRITE(500,*) '# and of atomic positions'
WRITE(400,*) 'ndiset 2'
WRITE(400,*) '#Dataset 1: usual self-consistent calculation'
WRITE(400,*) 'kptopt 1'
WRITE(400,*) 'nshiki 1'
WRITE(400,*) 'shiftkl 0.0000.5'
WRITE(400,*) 'ngkpt 114'
WRITE(400,*) 'prden 11'
WRITE(400,*) 'foldfcl 1.0d-6'
WRITE(400,*) ' '
WRITE(400,*) '#Dataset 2: the band structure'
WRITE(400,*) 'iscf 2'
WRITE(400,*) 'scf2 -1'
WRITE(400,*) 'kptopt 2'
WRITE(400,*) 'nbnd 2'
WRITE(400,95)' , nbnd2', INT((natom/2.d0)*8.d0)
95 format (a8,i3)
WRITE(400,*) 'ndivk2 10 10'
WRITE(400,*) 'kpbounds2 0.000.0.0'
WRITE(400,*) '0.000.0.5'
WRITE(400,*) '0.000.1.0'
WRITE(400,*) 'tolwf2 1.d-12'
WRITE(400,*) 'enunit 1'
WRITE(400,*) ' '
WRITE(500,*) '#Definition of the unit cell'
WRITE(500,*) '#Definition of the unit cell'
WRITE(400,100)' , a_cell', a_cell/length, a_cell/length, length_parallel/length
WRITE(500,100)' , a_cell', a_cell/length, a_cell/length, length_parallel/length
100 format (a7,3f25.17)
WRITE(400,*) 'prim 1.000.0.0'
WRITE(400,*) '0.5 0.8660254037844386 0.0'
WRITE(400,*) '0.000.1.0'
WRITE(400,*) 'prim 1.000.0.0'
WRITE(500,*) '0.5 0.8660254037844386 0.0'
WRITE(500,*) '0.000.1.0'
WRITE(500,*) 'ecut 25'
WRITE(500,*) 'nkpt 20'
WRITE(500,*) 'ecutsm 0.5'
WRITE(500,*) 'dilatmx 1.3'
WRITE(500,*) 'suprecon 0.2'
WRITE(500,*) 'optcell 6'
WRITE(500,*) 'ionmov 3'
WRITE(500,*) 'ntime 40'
WRITE(500,*) 'tolmix 5.0d-4'
WRITE(500,*) 'tolfff 5.0d-5'
WRITE(500,110)' , nbnd', INT((natom/2.d0)*8.d0)
110 format (a8,i3)
WRITE(400,*) ' '
WRITE(500,*) ' '
WRITE(400,*) '#Definition of the atom types'
WRITE(500,*) '#Definition of the atom types'
IF (graphite) THEN
WRITE(300,*)'SPECIES NAME='C_ , ZV=3.0'END*
WRITE(400,*) 'mypt 1'

```

```

WRITE (400,*) 'znucl 6'
WRITE (500,*) 'nypat 1'
WRITE (500,*) 'znucl 6'
ELSE
  WRITE (300,120) 'SPECIES NAME=B_ZV=3.0 M=10.811 PSEKIN=0.0 NPRO=110 &
&FILE=/home/stagiare/PAW/Execch_BNn_75.6.0_dft1.out' END
  WRITE (300,120) 'SPECIES NAME=N_ZV=3.0 M=14.0067 PSEKIN=0.0 NPRO=220 &
&FILE=/home/stagiare/PAW/Execch_BNn_75.6.0_dft1.out' END
  120 format (a125)
  WRITE (400,*) 'nypat 2'
  WRITE (400,*) 'znucl 57'
  WRITE (500,*) 'nypat 2'
  WRITE (500,*) 'znucl 57'
ENDIF
WRITE (400,130) 'natom', natom
WRITE (500,130) 'natom', natom
130 format (a6,i3)
WRITE (400,*) 'ypat'
WRITE (500,*) 'ypat'
DO lat=1,natom
  IF (graphite) THEN
    WRITE (400,*) '1'
    WRITE (500,*) '1'
  ELSE
    IF (ac_type(lat)=1) THEN
      WRITE (400,*) '1'
      WRITE (500,*) '1'
    ELSE
      WRITE (400,*) '2'
      WRITE (500,*) '2'
    ENDIF
  ENDIF
END DO
WRITE (400,*) 'xcart'
WRITE (500,*) 'xcart'
DO lat=1,natom
  coord(:)=ac_pos(:, lat)
  x=DOT_PRODUCT(coord, a_perpendicular)/length_perpendicular
  phi=x/radius
  y=DOT_PRODUCT(coord, a_parallel)/length_parallel
  CALL transform_character(lat, c_3)
  IF (graphite) THEN
    atom_name='C_//crlm(c_3)//'
  ELSE
    IF (ac_type(lat)=1) THEN
      atom_name='B_//crlm(c_3)//'
    ELSE
      atom_name='N_//crlm(c_3)//'
    ENDIF
  END IF
  WRITE (300,140) 'ATOM NAME=', crlm(atom_name), ' R= ', (radius*DCOS(phi)+(3*a_
-cell/4.d0))/length, &
& (radius*DSIN(phi)+(a_cell*DSQRT(3.d0)/4.d0))/1
ength, y/length, 'END'
140 format (a13,a6,a7,3f25.17,a6)
WRITE (400,150) (radius*DCOS(phi)+(3*a_cell/4.d0))/length, &
& (radius*DSIN(phi)+(a_cell*DSQRT(3.d0)/4.d0))/length, y/length
WRITE (500,150) (radius*DCOS(phi)+(3*a_cell/4.d0))/length, &
& (radius*DSIN(phi)+(a_cell*DSQRT(3.d0)/4.d0))/length, y/length
150 format (3f22.17)
END DO
WRITE (300,*) 'END'
WRITE (300,*) '#EOB'
WRITE (400,*) '#Definition of the plane wave basis set'
WRITE (400,*) 'cut ISO #Cutoff in Hartree-Ryberg'

```

```

WRITE (400,*) '#Definition of the SCF procedure'
WRITE (400,*) 'nstep 20'
WRITE (400,*) 'dname 120'
WRITE (500,*) '#Definition of the SCF procedure'
WRITE (500,*) 'nstep 30'
WRITE (500,*) 'dname 120'
CLOSE (UNIT=100)
CLOSE (UNIT=300)
CLOSE (UNIT=400)
CLOSE (UNIT=500)
IF (graphite) THEN
  PRINT*, '-> Wrote XCRYSDen preview file: C_NT_structure.xsf'
  PRINT*, '-> Wrote PAW structure file: C_NT_paw_sirc'
  PRINT*, '-> Wrote ABINIT input file for band structure calculation: C_NT_abinit_BS.in'
  PRINT*, '-> Wrote ABINIT input file for structure relaxation: C_NT_abinit_relax.in'
ELSE
  PRINT*, '-> Wrote XCRYSDen preview file: BN_NT_structure.xsf'
  PRINT*, '-> Wrote PAW structure file: BN_NT_paw_sirc'
  PRINT*, '-> Wrote ABINIT input file for band structure calculation: BN_NT_abinit_BS.in'
  PRINT*, '-> Wrote ABINIT input file for structure relaxation: BN_NT_abinit_relax.in'
ENDIF
DEALLOCATE (ac_pos)
DEALLOCATE (ac_type)
PRINT*, '*** WARNING ***'
PRINT*, 'Some parameters in written files may be inaccurate for specified nanoubc.'
PRINT*, 'Please check files before performing any calculation.'
PRINT*, '-----END OF PROGRAM-----'
PRINT*

CONTAINS
SUBROUTINE vect_product(a, b, c)
  IMPLICIT NONE
  REAL*8, INTENT(IN) :: a(3)
  REAL*8, INTENT(IN) :: b(3)
  REAL*8, INTENT(OUT) :: c(3)
  c(1)=a(2)*b(3)-a(3)*b(2)
  c(2)=a(3)*b(1)-a(1)*b(3)
  c(3)=a(1)*b(2)-a(2)*b(1)
END SUBROUTINE vect_product
FUNCTION pgcd(l,m)
  IMPLICIT NONE
  INTEGER :: pgcd
  INTEGER, INTENT(IN) :: l
  INTEGER, INTENT(IN) :: m
  INTEGER :: c, r, a, b
  a=l
  b=m
  IF (a==b) THEN
    pgcd=a
  ELSE
    IF (a<b) THEN
      a=b
    END IF
  END IF

```

```

b=c
END IF
r=1
DO WHILE (r>0)
  r=MOD(a, b)
  a=b
  b=r
END DO
pgcd=a
END IF

END FUNCTION pgcd

SUBROUTINE transform_character(number, c_3)
IMPLICIT NONE
INTEGER, INTENT(IN) :: number
CHARACTER(LEN=3), INTENT(OUT) :: c_3
INTEGER :: unite, dizaine, centaine, number_of_character
CHARACTER(LEN=1) :: zero, one, two, three, four, five, six, seven, eight, nine
CHARACTER(LEN=1) :: temp1, temp2, temp3

zero="0"
one="1"
two="2"
three="3"
four="4"
five="5"
six="6"
seven="7"
eight="8"
nine="9"

number_of_character=1
centaine=number/100
dizaine=(number-100*centaine)/10
IF (dizaine/=0) THEN
  number_of_character=2
END IF

IF (centaine/=0) THEN
  number_of_character=3
END IF
unite=(number-100*centaine-10*dizaine)
IF (number_of_character==3) THEN
  temp1=one
  temp2=two
  temp3=three
END IF
IF (centaine==3) THEN
  temp1=three
END IF
IF (centaine==4) THEN
  temp1=four
END IF
IF (centaine==5) THEN
  temp1=five
END IF
IF (centaine==6) THEN

```

```

temp1=six
END IF
IF (centaine==7) THEN
  temp1=seven
END IF
IF (centaine==8) THEN
  temp1=eight
END IF
IF (centaine==9) THEN
  temp1=nine
END IF
IF (dizaine==0) THEN
  temp2=zero
END IF
IF (dizaine==1) THEN
  temp2=one
END IF
IF (dizaine==2) THEN
  temp2=two
END IF
IF (dizaine==3) THEN
  temp2=three
END IF
IF (dizaine==4) THEN
  temp2=four
END IF
IF (dizaine==5) THEN
  temp2=five
END IF
IF (dizaine==6) THEN
  temp2=six
END IF
IF (dizaine==7) THEN
  temp2=seven
END IF
IF (dizaine==8) THEN
  temp2=eight
END IF
IF (unite==0) THEN
  temp3=zero
END IF
IF (unite==1) THEN
  temp3=one
END IF
IF (unite==2) THEN
  temp3=two
END IF
IF (unite==3) THEN
  temp3=three
END IF
IF (unite==4) THEN

```

```

temp3=four
END IF
IF (unite==5) THEN
temp3=five
END IF
IF (unite==6) THEN
temp3=six
END IF
IF (unite==7) THEN
temp3=seven
END IF
IF (unite==8) THEN
temp3=eight
END IF
IF (unite==9) THEN
temp3=nine
END IF
c_3=temp1//temp2//temp3
END IF
IF (number_of_character==2) THEN
IF (dizaine==1) THEN
temp2=one
END IF
IF (dizaine==2) THEN
temp2=two
END IF
IF (dizaine==3) THEN
temp2=three
END IF
IF (dizaine==4) THEN
temp2=four
END IF
IF (dizaine==5) THEN
temp2=five
END IF
IF (dizaine==6) THEN
temp2=six
END IF
IF (dizaine==7) THEN
temp2=seven
END IF
IF (dizaine==8) THEN
temp2=eight
END IF
IF (dizaine==9) THEN
temp2=nine
END IF
IF (unite==0) THEN
temp3=zero
END IF
IF (unite==1) THEN
temp3=one

```

```

END IF
IF (unite==2) THEN
temp3=two
END IF
IF (unite==3) THEN
temp3=three
END IF
IF (unite==4) THEN
temp3=four
END IF
IF (unite==5) THEN
temp3=five
END IF
IF (unite==6) THEN
temp3=six
END IF
IF (unite==7) THEN
temp3=seven
END IF
IF (unite==8) THEN
temp3=eight
END IF
IF (unite==9) THEN
temp3=nine
END IF
c_3=temp2//temp3
END IF
IF (number_of_character==1) THEN
IF (unite==0) THEN
temp3=zero
END IF
IF (unite==1) THEN
temp3=one
END IF
IF (unite==2) THEN
temp3=two
END IF
IF (unite==3) THEN
temp3=three
END IF
IF (unite==4) THEN
temp3=four
END IF
IF (unite==5) THEN
temp3=five
END IF
IF (unite==6) THEN
temp3=six
END IF
IF (unite==7) THEN
temp3=seven

```

```
END IF
  IF (unite==8) THEN
    temp3=e1ginc
  END IF
  IF (unite==9) THEN
    temp3=nlne
  END IF
  C_3=temp3
END IF
END SUBROUTINE transform_character
END PROGRAM
```

D-4 Calcul de l'énergie des orbitales p_z pour des nanotubes armchair et zig-zag de nitrure de bore par une méthode de liaisons fortes

```

10 jun 05 14:58          TB_NT_BandStructure.f90          Page 1/4
PROGRAM band_nanotube
!-----
! HIREL Pierre - Master2 Univ. Rennes1, 2005
!
! This program calculates pz-bands
! for armchair and zigzag BN nanotubes
! using a tight-binding formula
!-----
IMPLICIT NONE
INTEGER :: ixyz, n, m, natom, p, q, iat, beta_1, beta_2, jat, d, npoint
REAL*8 :: nval, i, l, length, length_perpendicular, length_parallel, zero
REAL*8 :: a, a0, c, vol, vol_cell, x, y, radius, alpha_1, alpha_2, phi, a_cell
REAL*8 :: epsilon0, t, boundary_bz, step_bz, k_parallel, norme_par
REAL*8 :: Delta, gamma, s0 / parameters for tight binding calculation
REAL*8 :: a1(3), a2(3), a3(3), a_perpendicular(3), a_parallel(3), b1(3)
REAL*8 :: k_par(3), k_perp(3), k(3)
REAL*8 :: at_prim(3,2), at1(3), at2(3), at3(3), at4(3), at3(3), depl(3)
REAL*8 :: b_perpendicular(3), b_parallel(3), coord(3)
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: eigenvalues
LOGICAL :: new

pi=4.d0*DATA1(1.d0)
zero=0.d0
npoint=80

!-----
! Definition of parameters for tight binding calculations
!-----
epsilon0 = 0.d0
Delta = 2.24d0 / not used
gamma = 2.51d0 / 1/2 ionic gap
s0 = -0.01d0 / integrale de saut
/ integrale de recouvrement

length = 0.529177249d0
a0 = 1.4456840/length

a=a0*dsqrt(3.d0)
PRINT*, 'The length of lattice vector is', a, ' in A'

PRINT*, 'enter n'
READ*, n
PRINT*, 'enter m'
READ*, m

a1(:)=0.d0
a1(2)=a/2.d0
a1(1)=dsqrt(3.d0)*a/2.d0

a2(:)=0.d0
a2(2)=-a/2.d0
a2(1)=dsqrt(3.d0)*a/2.d0

a3(:)=0.d0
a3(3)=1.d0

CALL vect_product(a2, a3, b1)
vol_cell=DABS(DOT_PRODUCT(a1, b1))

a_perpendicular(:)=REAL(n)*a1(:)+REAL(m)*a2(:)
dsqrt(2**n+m)
a_parallel(:)=(2.d0*REAL(m)+REAL(n))/REAL(d))*a1(:)-
& (2.d0*REAL(n)+REAL(m))/REAL(d))*a2(:)

length_perpendicular=DSQRT(DOT_PRODUCT(a_perpendicular, a_perpendicular))
10 jun 05 14:58          TB_NT_BandStructure.f90          Page 2/4
length_parallel=DSQRT(DOT_PRODUCT(a_parallel, a_parallel))
radius=length_perpendicular/(2.d0*pi)
a_cell=2.d0*radius+6.d0
CALL vect_product(a_parallel, a3, b_perpendicular)
CALL DABS(DOT_PRODUCT(a_perpendicular, b_perpendicular))
CALL vect_product(a3, a_perpendicular, b_parallel)

b_perpendicular(:)=2.d0*pi*b_perpendicular(:)/vol
b_parallel(:)=2.d0*pi*b_parallel(:)/vol

natom=IDMINT(2.d0*(vol/vol_cell))
PRINT*, 'THE THEORETICAL NUMBER OF ATOMS IN NANOTUBE', n, ' ', m, ' IS &
&EQUAL TO', natom
PRINT*, 'THE RADIUS FOR NON-RELAXED STRUCTURE IS', radius, ' IN A'

IF (n==m) THEN
PRINT*, 'THE NANOTUBE', n, ' ', m, ' IS OF ARMCHAIR TYPE'
boundary_bz=DSQRT(DOT_PRODUCT(b_parallel, b_parallel))/2.d0
PRINT*, 'THE BOUNDARY OF BZ IS', boundary_bz
PRINT*, 'IT SHOULD BE EQUAL TO', pi/a
step_bz=boundary_bz/REAL(npoint)
OPEN(unit=300, FILE='BS_bonding_armchair.dat', &
&FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')
OPEN(unit=400, FILE='BS_antibonding_armchair.dat', &
&FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')

DO i=1, npoint+1
k_parallel=step_bz*(REAL(i-1))
WRITE(400, '(10F22.17)') k_parallel, &
& (Delta + (-gamma*s0*(1.d0 + 4.d0*(DCOS(a*k_parallel/2.d0))**
& + 4.d0*(DCOS(REAL(1)*pi/REAL(n))*DCOS(a*k_parallel/2.d0))
& +DSQRT(Delta*Delta + (gamma*gamma-Delta*s0*s0) &
& *(1.d0+4.d0*(DCOS(a*k_parallel/2.d0))
**2.d0 & + 4.d0*(DCOS(REAL(1)*pi/REAL(n))*DCOS(a*k_parallel/2.d0))
(a*k_parallel/2.d0))) & + 4.d0*(DCOS(REAL(1)*pi/REAL(n))*DCOS
& / (1.d0 - s0*s0*(1.d0+4.d0*(DCOS(a*k_parallel/2.d0))**2.d0
& + 4.d0*(DCOS(REAL(1)*pi/REAL(n))*DCOS(a*k_parallel/2.d0)))
), & l=0, 2*n-1)
WRITE(300, '(10F22.17)') k_parallel, &
& (Delta + (-gamma*s0*(1.d0 + 4.d0*(DCOS(a*k_parallel/2.d0))**
& + 4.d0*(DCOS(REAL(1)*pi/REAL(n))*DCOS(a*k_parallel/2.d0))
& -DSQRT(Delta*Delta + (gamma*gamma-Delta*s0*s0) &
& *(1.d0+4.d0*(DCOS(a*k_parallel/2.d0))
**2.d0 & + 4.d0*(DCOS(REAL(1)*pi/REAL(n))*DCOS(a*k_parallel/2.d0))
(a*k_parallel/2.d0))) & + 4.d0*(DCOS(REAL(1)*pi/REAL(n))*DCOS
& / (1.d0 - s0*s0*(1.d0+4.d0*(DCOS(a*k_parallel/2.d0))**2.d0
& + 4.d0*(DCOS(REAL(1)*pi/REAL(n))*DCOS(a*k_parallel/2.d0)))
), & l=0, 2*n-1)
END DO
CLOSE(unit=300)
CLOSE(unit=400)

ELSE IF (m==0) THEN
PRINT*, 'THE NANOTUBE', n, ' ', m, ' IS OF ZIG-ZAG TYPE'
boundary_bz=DSQRT(DOT_PRODUCT(b_parallel, b_parallel))/2.d0
PRINT*, 'THE BOUNDARY OF BZ IS', boundary_bz
PRINT*, 'IT SHOULD BE EQUAL TO', pi/(a*DSQRT(3.d0))
step_bz=boundary_bz/REAL(npoint))

```

```

OPEN (unit=300, FILE='band_structure_bonding_zig-zag_analytic', &
&FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')
OPEN (unit=400, FILE='band_structure_antibonding_zig-zag_analytic', &
&FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')

DO i=1, npoint+1
  k_parallel=scp_bz*(REAL(i-1))
  WRITE (400,*)k_parallel, (epsil0+
& *DSQRT(1.d0+4.d0*(DCOS(pi*REAL(i)/REAL(n)))*2 +
& *DCOS(pi*REAL(i)/REAL(n))*DCOS(0.5d0*DSQRT(3.d0)*
& *k_parallel), 1=0, 2*n-1)
  WRITE (300,*)k_parallel, (epsil0+
& *DSQRT(1.d0+4.d0*(DCOS(pi*REAL(i)/REAL(n)))*2 +
& *DCOS(pi*REAL(i)/REAL(n))*DCOS(0.5d0*DSQRT(3.d0)*
& *k_parallel)), 1=0, 2*n-1)

END DO
CLOSE (unit=300)
CLOSE (unit=400)

ELSE
PRINT*, 'THE NANOTUBE ', n, ' ', m, ' IS CHIRAL'
END IF
END IF
END IF

k_perp(:)=2.d0*pi*a_perpendicular(:)/(length_perpendicular**2)
k_par(:)=2.d0*b_parallel(:)/(2.d0*REAL(npoint))
norme_par=DSQRT(DOT_PRODUCT(k_par, k_par))
nval=norme/2
PRINT*, 'THE NUMBER OF ALLOWED VALUES FOR I IS EQUAL TO ', nval

ALLOCATE(eigenvalues(npoint+1, nval))
DO i=1, npoint+1
  DO l=1, nval
    k(:)=REAL(i-1)*k_par(:)+REAL(l)*k_perp(:)
    eigenvalues(i, l)=dispersion(c, a1, a2, k)
  END DO
END DO

OPEN (unit=100, FILE='band_structure_bonding', &
&FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')
OPEN (unit=400, FILE='band_structure_antibonding', &
&FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')
DO i=1, npoint+1
  k_parallel=REAL(i-1)*norme_par
  WRITE (300,*)k_parallel, (epsil0+eigenvalues(i, l), l=1, nval)
  WRITE (400,*)k_parallel, (epsil0+eigenvalues(i, l), l=1, nval)
END DO

PRINT*, '-> Wrote file 'band_structure_bonding'
PRINT*, '-> Wrote file 'band_structure_antibonding'
CLOSE (unit=300)
CLOSE (unit=400)

DEALLOCATE (eigenvalues)

CONTAINS

FUNCTION dispersion(c, a1, a2, k)
REAL*8, INTENT(IN) :: c
REAL*8, INTENT(IN) :: a1(3)
REAL*8, INTENT(IN) :: a2(3)
REAL*8, INTENT(IN) :: k(3)
REAL*8 :: dispersion
dispersion=2*DSQRT(3.d0+2.d0*DCOS(DOT_PRODUCT(k, a1))*)

```

```

&2.d0*DCOS(DOT_PRODUCT(k, a2)) +
&2.d0*DCOS(DOT_PRODUCT(k, a2-a1))
END FUNCTION

SUBROUTINE vect_product(a, b, c)
IMPLICIT NONE
REAL*8, INTENT(IN) :: a(3)
REAL*8, INTENT(IN) :: b(3)
REAL*8, INTENT(OUT) :: c(3)
c(1)=a(2)*b(3)-a(3)*b(2)
c(2)=a(3)*b(1)-a(1)*b(3)
c(3)=a(1)*b(2)-a(2)*b(1)
END SUBROUTINE vect_product

FUNCTION pgcd(l,m)
IMPLICIT NONE
INTEGER :: pgcd
INTEGER, INTENT(IN) :: l
INTEGER, INTENT(IN) :: m
INTEGER :: c, r, a, b
a=1
b=m
IF (a=b) THEN
  pgcd=a
ELSE
  IF (a<b) THEN
    c=a
    a=b
    b=c
  END IF
  DO WHILE (r>0)
    r=MOD(a, b)
    a=b
    b=r
  END DO
  pgcd=a
END FUNCTION pgcd

END PROGRAM

```


Annexe E : Nanogalerie

E-1 De la rosée sur les nanotubes de carbone

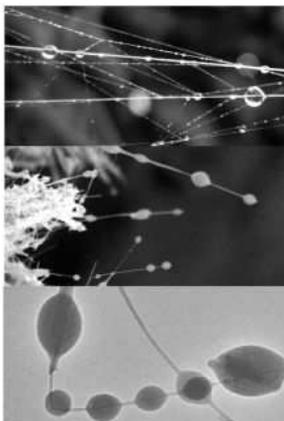


Fig.D1 – En haut : des gouttes de rosée sur une toile d'araignée (les plus grosses mesurent un millimètre de diamètre). Au milieu : des nanotubes de carbone revêtus de perles (de 100 nanomètres de diamètre environ). En bas : grossissement sur les perles (crédit : © Daniel Ugarte)

Réalisées en 2005 par des chercheurs américains et français (CNRS/Université de Montpellier 2), ces images ont permis de confirmer que le processus de formation des nanotubes par CVD met bien en jeu du carbone en phase vapeur, qui s'est ici condensé sur les nanotubes sous forme de perles, comme la rosée sur les toiles d'araignée.

E-2 Nanoflowers

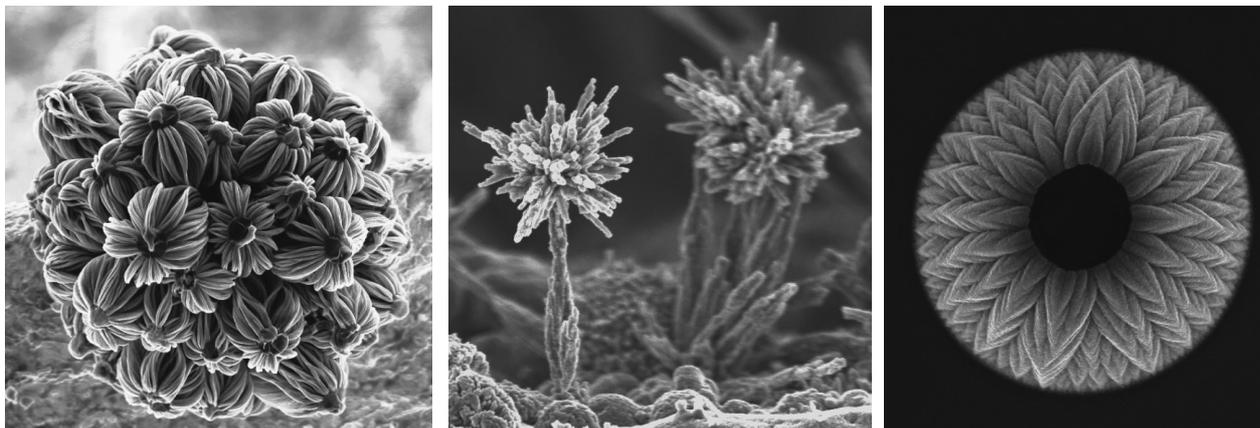


Fig.D2 – Nanobouquet, nanotrees et nanoflower de Si ; structures développées par Ghim Wei Ho, étudiante en thèse (PhD) à l'Université de Cambridge ; images réalisées par SEM (Scanning Electron Microscope)

Objets insolites, les nanoflowers commencent à intéresser beaucoup de recherches, notamment en Grande-Bretagne et au Japon. Les structures ci-dessus, développées par Ghim Wei Ho, étudiante en PhD à Cambridge^[42], ont été obtenues en passant du méthane gazeux sur des nanofils de silicium. Elles sont d'une rare beauté, et laissent également entrevoir des applications ; leurs formes fractales les rendraient particulièrement efficaces pour la rétention d'eau ou pour capter la lumière, dans des panneaux solaires par exemple.

Bibliographie

- [1] – "Introduction to electronic structure calculation", lectures from Dr. Arkady V. Krasheninnikov, Helsinki, Finland - <http://beam.helsinki.fi/~akrashen/esctmp.html>
- [2] – François Ducastelle, "Propriétés électroniques", Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEN), ONERA - CNRS Châtillon
- [3] – P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864, 1964
- [4] – Thèse de Philip Peter Rushton sur les fonctionnelles d'échange-corrélation:
http://portellen.phycmt.dur.ac.uk/sjc/thesis_ppr/Thesis.html
- [5] – W.E.Pickett, "Pseudopotential methods in condensed matter applications", Complex Systems Theory Branch, Naval Research Laboratory, Washington
- [6] – David J. Singh, "Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method", Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London
- [7] – Brice Arnaud, "Effets des corrélations sur les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs et isolants", travail de thèse, 2000
- [8] – "Manual for the Projector Augmented Wave method", Peter E. Blöchl, IBM Zurich Research Laboratory
- [9] – La page du projet ABINIT : www.abinit.org
- [10] – "First-principles computation of material properties : the ABINIT software project", X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, Computational Materials Science **25**, 478-492 (2002)
- [11] – Perdew et Zunger, Phys. Rev. B **23**, P5048, 1981
- [12] – Rolf E. Hummel, "Electronic properties of materials", Ed. Springer-Verlag
- [13] – S.A. Akhmanov, S. Yu. Nikitin, "Physical Optics", Ed. Oxford
- [14] – O. Madelung, "Introduction to solid-state physics", Ed. Springer-Verlag
- [15] – Gert Strobl, "Condensed matter physics", Ed. Springer
- [16] – B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller, M. Alouani, "Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride", Phys. Rev. B soumis le 11 mars 2005
- [17] – X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, "Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes", Europhysics Letters **28** pp. 335-340 (1994)

- [18] – G. Y. Guo, J. C. Lin, "Systematic *ab initio* study of the optical properties of BN nanotubes", Phys. Rev. B **71**, 165402 (2005)
- [19] – Bin Shan, Kyeongjae Cho, "First-principles study of work functions of single-walled carbon nanotubes"
- [20] – H. J. Xiang, Jinlon Yang, J. G. Hou, Qingshi Zhu, "First-principles study of small-radius single-walled BN nanotubes", Phys. Rev. B **68**, 035427
- [21] – W.G.Aulbur, L.Jönsson, J.W.Wilkins, "Quasiparticle calculations in solids", Department of Physics, Ohio State University, Columbus
- [22] – Xavier Blase, Angel Rubio, Steven G. Louie, Marvin L. Cohen, "Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems", Phys.Rev.B **51**, 6868 (1995)
- [23] – Stephen L. Adler, "Quantum theory of the dielectric constant in real solids", Phys. Rev. **126**, 413 (1962)
- [24] – Takashi Miyake, Susumu Saito, "Quasiparticle band structure of carbon nanotubes", Phys. Rev. B **68**, 155424 (2003)
- [25] – G. Kern, G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B, **59**, 8551 (1999)
- [26] – J. Furthmüller, J. Afner, , G. Kresse, Phys. Rev. B **50**, 15606 (1994)
- [27] – G. Capellini, V. Fiorentini, K. Tenelner, F. Bechstedt, "Gallium nitride and related materials", edited by R.D. Dupuis, J.A. Edmond, F.A. Ponce, S. Nakamura, Mater. Res. Soc. Symp. Pro. No 395 (Materials Research Society, Pittsburg) (1996)
- [28] – G. Capellini, G.Satta, M. Palumbo, G. Onida, Phys. Rev. B **64**, 035104 (2001)
- [29] – S. Lebègue, B. Arnaud, P. Rabiller, M. Alouani, W.E. Pickett, Europhys. Lett. **68**, 846 (2004)
- [30] – V.L. Solozhenko, G. Will, F. Elf, Solid State Commun, 96 (1995)
- [31] – K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Nature Materials 3, 404 (2004)
- [32] – E. Tegeler *et al.*, Phys. Status Solidi B **91**, 223 (1979)
- [33] – "Geometry effect on one-electron density of states of boron nitride nanotubes", A.V. Osadchy, E.D. Obraztsova, Natural Sciences Center of A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Street, 119991, Moscow, Russia
- [34] – "Optical transitions in single-wall boron nitride nanotubes", J.S. Lauret, R. Arenal, F. Ducastelle, A. Loiseau, M. Cau, B. Attal-Tretout, E.Rosencher, L. Goux-Capes, Phys. Rev. Lett. **94**, 037405 (2005)
- [35] – S. Iijima *et al.*, Nature (London) 354, **56** (1991)

- [36] – "*Ab initio* photoabsorption spectra and structures of small semiconductor and metal clusters", A. Rubio, J.A. Alonso, X. Blasé, L.C. Balbás, S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **77**, 00319007 (1996)
- [37] – "Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes", Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Lorin X. Benedict, S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **92**, 077402 (2004)
- [38] – R.Mamy, J.Thomas, G.Jezequel, JC.Lemonnier, J.Phys.Lett. **42**, 473
- [39] – A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, Phys. Rev. B **49**, R5081 (1994)
- [40] – X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, M.L. Cohen, Europhys. Lett. **28**, 335 (1994)
- [41] – R.W. Godby, M. Schlüter, L.J. Sham, Phys. Rev. B **37**, 10159 (1988)
- [42] – Ghim Wei Ho's nanostructures images page :
http://www.nanotech-now.com/Art_Gallery/ghim-wei-ho.htm