Etudes ab initio des effets de la température sur le spectre optique des semi-conducteurs

par
Paul Boulanger

Thèse de doctorat effectuée en cotutelle
au
Département de physique
Faculté des arts et des sciences
Université de Montréal
et
Université Catholique de Louvain

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures de l'Université de Montréal
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en physique
et à
l'Université Catholique de Louvain en vue de l'obtention du grade de Docteur en science de l'ingénieur

Juin, 2010

© Paul Boulanger, 2010.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures
et
Université Catholique de Louvain
École polytechnique de Louvain

Cette thèse intitulée:

Etudes ab initio des effets de la température sur le spectre optique des semi-conducteurs

présentée et soutenue à l'Université Catholique de Louvain par:

Paul Boulanger

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Pierre Defrance,	président-rapporteur
Michel Côté,	directeur de recherche
Xavier Gonze,	codirecteur
Matthieu Verstraete,	membre du jury
Andrea Marini,	examinateur externe
Richard Leonelli,	membre du jury

Thèse acceptée le: . . . . . .

RÉSUMÉ

La dépendance en température des spectres optiques des semi-conducteurs est discutée en fonction de la variation des énergies propres électroniques induite par l'interaction électron-phonon. Une démonstration formelle de la théorie de Allen-Heine-Cardona (AHC), la plus populaire dans le domaine, est présentée. Cette théorie est basée sur la théorie des perturbations et les approximations adiabatique, harmonique et des ions rigides. Une revue complète des applications semi-empiriques de cette théorie est aussi incluse dans ce document. Un nouveau formalisme ab initio basé sur la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) est développé dans cette thèse. Ce formalisme est implémenté dans la distribution ABINIT. Dans cette nouvelle formulation, les fonctions d'onde de premier ordre sont déterminées grâce au principe variationnel et ne sont donc pas construites à partir des fonctions d'onde non perturbées, comme c'est le cas pour la théorie AHC. La théorie AHC présente une convergence lente sur le nombre d'états intermédiaires inclus dans la simulation : il faut inclure 2000 états pour un traitement adéquat de la molécule de H_2 et 400 états pour le silicium. Le formalisme DFPT, quant à lui, ne nécessite que l'inclusion des états étudiés, ce qui mène à une diminution du temps de calcul par un facteur 20. Pour les molécules diatomiques,les résultats obtenus reproduisent ceux provenant de la méthode des différences finies. Pour le silicium, les résultats des études semi-empiriques antérieures sont retrouvés. Par contre, dans le cas du diamant, les résultats sont grandement sous-estimés. Ceci semble provenir de l'utilisation de la LDA. La méthode des différences finies utilisée dans le cas des molécules diatomiques a permis l'évaluation directe de la validité de l'approximation des ions rigides en évaluant le terme de Debye-Waller non diagonal (NDDW). Le terme NDDW contribue entre 11 % pour la molécule de CO et 60 % pour la molécule de LiF ce qui signifie que l'approximation des ions rigide n'est pas valide. Cette approximation est donc perçue comme étant la cause du mauvais accord entre les observations expérimentales et les simulations théoriques pour les semi-conducteurs cristallins.

Mots clés: spectres optiques, semi-conducteurs, théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité, température, bande d'énergie interdite .

ABSTRACT

The thermal corrections to the optical spectra of semiconductors are discussed in terms of the variation of the single electron eigenenergies and the electron-phonon coupling. A formal derivation of the leading Allen-Heine-Cardona theory is presented. This theory is based on standard perturbation theory within the adiabatic, the harmonic and rigid-ion approximations. A full review of the successful application of this theory in the semi-empirical literature is also included.

A new ab initio formalism based on DFPT is developed and implemented in the ABINIT package. In this new formulation of the theory of the electron-phonon coupling, the first-order wave functions are determined by a variational principle and are thus not constructed using the unperturbed wave functions. This is in contrast to the Allen-Heine-Cardona theory in which a slow convergence on the number of included states his observed : one must include 2000 states for the correct treatment of H_2 and 400 states for silicon. Using the DFPT formalism with only 10 bands yields a decrease in calculation times by a factor of 20. This new implementation of the DFPT formalism was tested using the cases studies of diatomic molecules, silicon and diamond. The results obtained for the diatomic molecules reproduce finite difference calculations up to the numerical error present in the finite difference approach. The procedure reproduces the result of previous semi-empirical studies for silicon but underestimates drastically the electron-phonon coupling in diamond. This is shown to originate from the LDA.

Finally, the finite difference method used in the diatomic molecules permitted the direct evaluation of the validity of the rigid-ion approximation by evaluating the non-site-diagonal Debye-Waller term. It was found that this term partially cancels the sum of the site-diagonal Debye-Waller and Fan term. It contributes from 11 % of this sum for CO to 60 % for LiF and is by no means negligible in any system considered. The mismatch between experimental observations and theoretical simulations in crystalline semiconductors is thus believed to originate from this approximation.

Keywords: optical spectra, semiconductors, density functional perturbation theory, temperature, band gap

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ . . . . . **v**

ABSTRACT . . . . . **vii**

TABLE DES MATIÈRES . . . . . **ix**

LISTE DES TABLEAUX . . . . . **xiii**

LISTE DES FIGURES . . . . . **xv**

LISTE DES SIGLES . . . . . **xix**

NOTATION . . . . . **xxi**

DÉDICACE . . . . . **xxiii**

REMERCIEMENTS . . . . . **xxv**

AVANT-PROPOS . . . . . **xxvii**

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION **1**

CHAPITRE 2 : INTRODUCTION AUX MÉTHODES EXPÉRIMENTALES RELIÉES À LA VARIATION EN TEMPÉRATURE DES SPECTRES OPTIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS . . **5**

2.1 Méthodes expérimentales 6

2.1.1 Le spectre d'absorption 6

2.1.2 Le spectre de photoréflectance 11

2.1.3 L'ellipsométrie spectroscopique 15

2.1.4 Le spectre de photoluminescence 20

2.1.5 La photo-émission électronique résolue en angle (ARPES) . . . 23

2.2 Les modèles empiriques 24

2.2.1 L'équation de Varshni 25
2.2.2 Le modèle de Viña 27
2.2.3 Le modèle de Pässler 36
2.3 Conclusion de la discussion des méthodes expérimentales 42

CHAPITRE 3 : COMPRÉHENSION THÉORIQUE DES CORRECTIONS THERMIQUES AUX PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SEMICONDUCTEURS 47

3.1 L'approximation adiabatique 49
3.1.1 Séparation des degrés de liberté atomique et électronique 50
3.1.2 Validité de l'approximation adiabatique 54
3.2 L'approximation quasi-harmonique 56
3.2.1 Résumé de la méthode basée sur l'approximation adiabatique et quasi-harmonique 61
3.3 Le modèle de Allen, Heine et Cardona 62
3.3.1 Le potentiel représentant l'interaction électron-phonon dans le modèle de Allen-Heine-Cardona 66
3.3.2 La règle de somme acoustique 76
3.3.3 Analyse du modèle de Allen-Heine-Cardona 81
3.4 Revue de la littérature théorique sur le calcul de la variation en température de la bande d'énergie interdite dans les semi-conducteurs 86
3.4.1 La self-énergie de Fan 87
3.4.2 Les facteurs de forme de Debye-Waller 89
3.4.3 Réconciliation des termes de Fan et de Debye-Waller 99
3.4.4 Une méthode alternative : la méthode de van Vechten 110
3.5 Conclusion 114

CHAPITRE 4 : CONTRIBUTION DE LA DILATATION THERMIQUE À LA VARIATION EN TEMPÉRATURE DE LA BANDE D'ÉNERGIE INTERDITE DES SEMI-CONDUCTEURS . . . 117

4.1 Théorie de la dilatation thermique des semi-conducteurs 119

4.1.1 Définition des propriétés élastiques des cristaux 120
4.1.2 Application à la dilatation thermique dans l'approximation quasi harmonique 122
4.1.3 Dilatation uniforme de cristaux cubiques 124
4.2 Résultats pour la dilatation thermique 127
4.2.1 Silicium 128
4.2.2 Germanium 134
4.2.3 Diamant 137
4.3 Conclusion 143

CHAPITRE 5 : APPROCHE BASÉE SUR LA THÉORIE DES PERTURBATIONS DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ . 145

5.1 Une très (trop) brève introduction à la DFT 147
5.2 La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité 153
5.3 Connexion avec le modèle de Allen-Heine-Cardona 161
5.4 Résultats ab initio de la variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs 169
5.4.1 Etude des molécules diatomique : l'importance du terme de Debye-Waller non diagonal 172
5.4.2 Etude du silicium 192
5.4.3 Etude du diamant 206

CHAPITRE 6 : CONCLUSION 213

BIBLIOGRAPHIE 217

LISTE DES TABLEAUX

2.I Tableau des paramètres de Varshni pour une sélection de semi-conducteurs 28

2.II Tableau des paramètres du modèle de Pässler pour plusieurs semi-conducteurs. 43

3.I Tableau de la pente de la section linéaire de la variation en température à grande température calculée par Fan 88

3.II Tableau des résultats pour la pente de la section linéaire obtenus originalement par Antoňcik 95

4.I Résultats obtenus à partir de simulation ab initio des propriétés du silicium, du germanium et du diamant. 143

5.I Paramètres électroniques et structurels des molécules de H_2, de N_2, de CO et de LiF. 176

5.II Deuxième dérivée des énergies propres électroniques des états électroniques des molécules diatomiques. 185

5.III Etude de la sensibilité des simulations sur le choix des pseudopotentiels pour le H_2. 186

LISTE DES FIGURES

2.1 Racine carrée du coefficient d'absorption du germanium à différentes températures. 9

2.2 Variation en température du seuil d'absorption du germanium provenant des seuils d'absorption de MacFarlane [98]. 10

2.3 Spectre de photoréflectance du $AgInSe_2$ à T=15 K tirée de la référence [114]. 12

2.4 Variation en température de la bande d'énergie interdite du $AgInSe_2$ provenant de la référence [114]. 14

2.5 La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du silicium à différentes températures. 16

2.6 Variation en température des pics ε_1 et ε_2 de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du silicium. 17

2.7 Variation en température de la largeur spectrale des points critiques du silicium. 19

2.8 Spectre de photoluminescence de puits quantiques de diamant de différents isotopes. 22

2.9 Variation en température de la bande d'énergie du diamant. 28

2.10 Variation en température de la bande d'énergie interdite du CdTe. 37

2.11 Variation en température de la bande d'énergie interdite indirecte du silicium modelée par le modèle de Pässler. 40

2.12 Variation en température de la fréquence de photoluminescence des excitons liés à des atomes de Bore dans un cristal de ^{28}Si ultra-pur. 44

2.13 Le logarithme de la variation en température de la composante provenant de la population des phonons pour le ^{28}Si ultra-pure. . . 45

3.1 Diagramme de Feynman représentant le terme de Debye-Waller. . 69

3.2 Diagramme de Feynman représentant le terme de self-énergie de Fan. 70
3.3 Fonction spectrale pour la plus haute bande de valence du silicium au point Γ calculée avec la méthode DFPT. 83
3.4 Représentation schématique de la bande de conduction et de valence pour le PbTe et du SnTe. 97
3.5 Comparaison entre les mesures [144] et les calculs de [127] pour le GaAs. 98
3.6 Représentation schématique de la structure de bande du HgTe près de l'énergie de Fermi. 100
3.7 Dépendance en température des bandes du HgTe, au centre de la zone, calculée par le modèle d'Antoňcik par Guenzer. 101
3.8 Fonction spectrale g^2F pour la bande de valence du silicium calculée par Allen et Cardona [4]. 103
3.9 Variation en température de la bande d'énergie interdite directe du silicium et du germanium calculée par Allen et Cardona [4]. . . . 104
3.10 Variation en température des bandes de conductions, de valence et d'énergie interdite du silicium dans la direction (111). 105
3.11 Variation en température de la bande d'énergie interdite du germanium obtenu par [113]. 108
3.12 Variation en température de la bande d'énergie interdite du silicium calculée par King-Smith [84]. 113

4.1 Propriétés dynamiques du réseau pour le silicium calculée avec la DFPT-LDA. 129
4.2 Paramètres de Grüneisen pour les différentes branches phononiques du silicium. 130
4.3 Coefficient de dilatation du silicium calculé à partir des paramètres de Grüneisen. 131

4.4 Module de compression du silicium calculé à partir des paramètres de Grüneisen. 132
4.5 Variation en température de la bande d'énergie interdite indirecte du silicium causée par la dilatation thermique. 133
4.6 Paramètres de Grüneisen du germanium. 135
4.7 Module de compression du germanium. 136
4.8 Coefficient de dilatation du germanium calculé à partir des paramètres de Grüneisen. 137
4.9 Variation en température de la bande d'énergie interdite indirecte du germanium causée par la dilatation thermique. 138
4.10 Paramètres de Grüneisen du diamant calculés à partir de la méthode des différences finies. 139
4.11 Module de compression du diamant. 140
4.12 Coefficient de dilatation du diamant calculé à partir des paramètres de Grüneisen. 141
4.13 Variation en température de la bande d'énergie interdite indirecte du diamant causé par la dilatation thermique. 142

5.1 Orbitales moléculaires des molécules diatomiques formées à partir des orbitales atomiques 1s, 2s et 2p. 173
5.2 Etats électroniques généraux prédits par la théorie des orbitales moléculaires pour les molécules diatomiques. 174
5.3 Convergence de la constante décrivant l'interaction électron-phonon associée à la HOMO de la molécule de H_2 en fonction de l'énergie de l'état électronique intermédiaire le plus élevé pour le modèle AHC. 188
5.4 Variation en température de l'énergie de séparation HOMO-LUMO pour les molécules diatomiques considérées dans cette études. . . 190
5.5 Structure des niveaux électroniques dans la première zone de Brillouin du silicium cristallin. 194

5.6 Influence de l'échantillonnage de la zone de Brillouin sur la correction induite par le mouvement point-zéro sur la bande d'énergie interdite directe au centre de zone du silicium. 196
5.7 Fonction spectrale g^2F de la HOCO au centre de zone pour le silicium. 197
5.8 Fonction spectrale g^2F de la LUCO au centre de zone pour le silicium. 199
5.9 Fonction spectrale g^2F de la LUCO au centre de zone pour le silicium provenant de la référence [4]. 201
5.10 Variation en température de la bande d'énergie interdite directe du silicium à Γ. 202
5.11 Comparaison entre la dérivée seconde de l'énergie propre de la HOCO au centre de zone obtenue à partir de la théorie AHC et celle obtenue avec le formalisme DFPT. 204
5.12 Comparaison entre la dérivée seconde de l'énergie propre de la HOCO au centre de zone obtenue à partir de la théorie AHC et celle obtenue avec le formalisme DFPT. 205
5.13 Variation en température de la bande d'énergie interdite directe du diamant à Γ. 207

LISTE DES SIGLES

AHC	Théorie de Allen-Heine-Cardona
ARPES	Photo-émission électronique résolue en angle
DDW	Terme de Debye-Waller diagonal
DFPT	Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DW	Terme de Debye-Waller
GW	Méthode ab initio à plusieurs corps basée sur l'approximation GW introduite par Hedin [71]
HK	Théorème de Hohenberg et Kohn [74]
HOCO	Orbitale cristalline occupée de plus haute énergie
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
LDA	Approximation de la densité locale
LA	Longitudinale Acoustique, qualificatif d'une branche phononique
LO	Longitudinale Optique, qualificatif d'une branche phononique
LUCO	Orbitale cristalline non occupée de plus basse énergie
LUMO	Orbitale moléculaire non occupée de plus basse énergie
NDDW	Terme de Debye-Waller non diagonal, négligé dans l'approximation des ions rigides
TA	Transverse Acoustique, qualificatif de certaines branches phononique
TO	Transverse Optique, qualificatif de certaines branches phononique

NOTATION

Θ_D	Température de Debye
E_G	Largeur de la bande d'énergie interdite d'un semi-conducteur
T	Température
$< n_{j\vec{Q}} >$	Nombre moyen de phonons dans l'état $j\vec{Q}$, correspond à la distribution de Bose-Einstein
H_0	Hamiltonien non-pertubé
$\hbar$	Constante de Planck divisée par deux π
c	Vitesse de la lumière
g^2F	Fonction spectrale du couplage électron-phonon
$\Psi_{n\vec{k}}$	Fonction d'onde électronique de l'état $n\vec{k}$
$\xi_\kappa(\vec{Q}j)$	Composante de l'atome κ du vecteur de polarisation phononique de l'état $j\vec{Q}$
$\delta\varepsilon_{n\vec{k}}$(Fan)	Terme de Fan à la dérivée seconde de l'énergie propre électronique $n\vec{k}$
$\delta\varepsilon_{n\vec{k}}$(DW)	Terme de Debye-Waller à la dérivée seconde de l'énergie propre électronique $n\vec{k}$

A Christelle

REMERCIEMENTS

Je veux remercier Christelle pour son extraordinaire patience face à mes nombreuses soirées passées à travailler sur cette thèse. Je n'aurais jamais réussi ce projet sans ses encouragements, son soutien et son amour.

Je veux aussi remercier Xavier Gonze et Michel Côté, mes deux promoteurs, pour leur encadrement et pour les merveilleuses opportunités qu'ils m'ont données. Ils sont, pour moi, tous les deux des modèles d'intégrité scientifique, de rigueur et d'humanité.

Je tiens à remercier tous mes amis. Je veux mentionner spécialement Simon Pesant et Benjamin Tardif avec lesquels j'ai passé mes débuts dans la physique de la matière condensée. J'ai eu un serrement au coeur chaque fois que l'un deux quittait le groupe de recherche pour rejoindre le monde du travail.

Enfin, je veux remercier les membres des deux groupes de recherche, à l'université de Montréal et au PCPM, qui ont fait de mes séjours dans leurs locaux une expérience riche en contact humain. Jamais je ne vous oublierai.

AVANT-PROPOS

J'ai écrit cette thèse avec deux buts bien précis en tête. Le premier est de présenter le plus clairement possible le cheminement de mes recherches de ces quatre dernières années sur l'étude théorique des corrections thermiques aux spectres optiques des semi-conducteurs. Tout comme Newton, je n'ai pas inventé tout cela moi-même, "j'ai reposé sur les épaules de géants" qui ont grandement dégagé le terrain. Il est donc important de mettre en contexte mes travaux pour bien faire la part entre mes contributions et les travaux qui ont précédés. C'est pourquoi je présente, dans le chapitre 3, la théorie quantique basée sur la théorie des perturbations standard qui était bien connue et étudiée dans la littérature. Ensuite, dans la section 3.4 je fais une revue historique de l'application de la méthode présentée précédemment. On peut y voir que c'est une littérature riche de nombreux articles, gage de l'importance que possèdent les propriétés thermiques de ces matériaux.

Cette revue de la littérature va montrer que ce formalisme ne fut jamais transposé à une étude exhaustive à partir de principes premiers. Ceci fut le but de mon doctorat. On verra qu'il est possible de simplement utiliser les équations perturbatives standards, en calculant les diverses quantités requises à partir de théories ab initio, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Par contre, en utilisant la puissance des techniques variationnelles, nécessitant une nouvelle démonstration, on peut s'affranchir de quelques difficultés reliées aux méthodes standards. Les deux techniques furent implémentées, par moi, dans la distribution ABINIT, un logiciel libre, fruit d'une collaboration internationale dédiée à la simulation des propriétés des matériaux. Ce code est chapeauté par mon directeur de thèse Xavier Gonze. Je présente ensuite les résultats que j'ai obtenus avec ces deux approches dans la section 5.4.

Le deuxième but de ma thèse est d'être le plus pédagogique possible afin d'aider à la formation des futurs étudiants qui continueront ce projet. Ce document est donc rédigé en considérant que le lecteur n'est pas un expert des propriétés cinétiques des cristaux, mais qu'il possède quelques notions de base de la physique de l'état solide. Ainsi, je fais une brève introduction au concept de phonon dans la section 2.2.2.1 en discutant des

propriétés thermodynamiques des phonons du modèle d'Einstein.

La méthode scientifique exige que toute théorie doit être ancrée sur l'observation de la nature. Il est donc important de discuter des divers montages et résultats expérimentaux. Le chapitre 2 présente donc une revue non-exhaustive des différentes expériences réalisées dans le domaine, en s'attardant surtout sur les matériaux que j'ai simulés. Ce chapitre se veut surtout un outil formateur pour les théoriciens qui sont parfois trop éloignés des laboratoires. Je dois admettre, que la rédaction de ce chapitre m'a aussi fait apprendre beaucoup de détails sur les défis que doivent surmonter les expérimentateurs pour extraire une vision physique de leur signaux.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'étude des spectres optiques de la matière est un domaine très important de la science contemporaine puisqu'elle permet l'identification et la caractérisation de plusieurs éléments, dont l'hélium qui fut identifié en 1868 par ses raies d'émission dans le spectre solaire [86], et de composés variés sur Terre et aussi dans les milieux interstellaires. Le spectre d'émission de l'hydrogène a été fondamental dans l'élaboration de la physique quantique, dont le fameux modèle de Niels Bohr [20] était un des premiers exemplaires. Depuis ces premières applications, les raies d'émission et d'absorption d'un très grand nombre de susbtances ont été minutieusement cataloguées et servent maintenant d'outils de caractérisation utilisés quotidiennement dans des milliers de laboratoires tout autour du globe.

L'interaction lumière-matière est surtout dominée par la réponse des degrés de liberté électroniques pour des fréquences situées dans le domaine optique. Les pics d'absorption et d'émission sont déterminés, en majeure partie, par les transitions électroniques directes entre les niveaux électroniques occupés et non occupés. Ainsi, les spectres optiques permettent de sonder directement la population des états électroniques d'un échantillon. Dans cette thèse, on va se consacrer à l'étude des semi-conducteurs, des matériaux présentant une faible conductivité électrique. Contrairement aux métaux qui sont réfléchissants jusqu'à une fréquence élevée, ou tout au moins plus élevée que le domaine visible, les semi-conducteurs sont en général semi-transparents dans le domaine optique. Leur spectre d'absorption est caractérisé par une augmentation rapide du coefficient d'absorption à une fréquence spécifique dépendante de la nature du semi-conducteur considéré. Cette fréquence est nommée le seuil d'absorption.

L'invention du transistor par Bardeen, Shockley et Brattain donna aux semi-conducteurs une importance technologique considérable. Ils sont littéralement les éléments de base de tous les dispositifs électroniques, en tout cas, c'est le cas du silicium. L'étude des propriétés physiques de ce type de matériaux fut donc une des priorités et une des plus

grandes réussites de la physique de l'état solide. Un grand effort théorique fut réalisé pour comprendre les effets microscopiques à l'oeuvre dans ces matériaux pour générer ces spectres optiques complexes. Pour cela, il est nécessaire d'obtenir une description très détaillée des états électroniques présents dans les semi-conducteurs cristallins. Les théories à la fine pointe de la compréhension moderne simulent l'interaction coulombienne entre les noyaux atomiques et les électrons en ne faisant appel qu'aux constantes fondamentales de la physique, ainsi qu'aux masses et aux charges des particules. Ces méthodes n'incluent aucun autre paramètre expérimental. On les nomme ainsi des méthodes ab initio, c'est-à-dire des modèles basés sur des principes premiers. En utilisant seulement ces blocs de construction de la matière, ces méthodes permettent de dégager une meilleure compréhension à la fois des prédictions théoriques, permettant de tester les concepts utilisés, et des mécanismes à l'oeuvre dans les montages expérimentaux.

La popularité de ces méthodes n'est plus à démontrer et elles furent appliquées pour étudier presque toutes les propriétés de la matière. Une revue générale de ces méthodes dépasse largement le cadre de cet ouvrage, mais plusieurs excellents livres furent consacrés à ce sujet dont le livre de R. M. Martin [105] sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisée dans la présente étude. La majorité des simulations ab initio des propriétés électroniques des cristaux sont réalisées en utilisant des atomes fixés à leurs sites dans le réseau de Bravais. Les déplacements thermiques des atomes sont donc complètement négligés dans ces études. Les résultats de ces simulations sont souvent assimilés à une température nulle, c'est-à-dire à une température correspondant au zéro absolu. Ils sont donc comparés aux résultats expérimentaux obtenus à faible température.

Pourtant, cette identification est fausse. L'état fondamental de la matière ne correspond pas à des atomes figés à une position spécifique. Même à température nulle les atomes oscillent légèrement autour de leur position dans le réseau de Bravais. Ce mouvement correspondant à l'état fondamental de l'oscillateur harmonique est nommé le mouvement point-zéro. Ces déplacements sont donc une propriété inhérente de la matière et ne peuvent pas être éliminés des échantillons physiques. Il est incorrect de comparer les résultats des simulations où les atomes sont fixés avec les résultats expérimentaux, même à température nulle.

L'erreur engendrée par cette identification est en général assez modeste, quelques dizaines de meV dans les semi-conducteurs traditionnels comme le silicium et le germanium. Par contre, certains cas pathologiques existent, pour lesquels les variations induites par le mouvement point-zéro peuvent atteindre quelques dixièmes d'électron-volt. C'est le cas du diamant qui voit sa bande d'énergie interdite indirecte diminuée de 0.37 eV. Ainsi, une description précise des états de la matière, même à température nulle, nécessite l'inclusion des déplacements des atomes.

De plus, les semi-conducteurs ayant une importance technologique indéniable, il est important de connaître et de comprendre la variation en température des propriétés électroniques de ces matériaux afin de pouvoir les modéliser sous des conditions réelles d'utilisation. On verra que la température engendrera deux types de modifications. Premièrement l'énergie propre des états électroniques va se modifier ce qui entrainera des translations des raies d'émission et d'absorption dans les spectres. Elle va aussi conduire à des diffusions électroniques qui viendront donner des temps de vie finis aux états propres du cristal. Ceci aura pour effet de venir élargir les pics observés.

Il est pourtant très difficile de simuler les effets de ces déplacements sur les propriétés électroniques des cristaux. En effet, l'interaction entre les degrés de liberté électroniques et les degrés de liberté atomiques forme un système couplé très complexe : la force interatomique dirigeant le déplacement des noyaux est déterminée par la configuration électronique qui est elle-même réorganisée par les potentiels coulombiens associés aux positions des noyaux. Ce ballet entre les noyaux et les électrons est généralement étudié dans le cadre de l'approximation adiabatique qui permet de découpler les équations du mouvement des noyaux et les équations déterminant la densité électronique.

La majorité des études théoriques étudiant l'influence de ces déplacements sur les propriétés électroniques, précédant celles réalisées dans le cadre de ce projet de doctorat, utilisent des méthodes de simulation semi-empiriques, c'est-à-dire des méthodes incorporant des paramètres devant être ajustés à partir de données expérimentales. Ces paramètres sont principalement des intégrales de recouvrement d'orbitales électroniques, des facteurs de Debye-Waller responsables du blindage des pseudopotentiels ou encore des masses effectives associées à certains états électroniques ciblés. L'inclusion de ces

paramètres vient obscurcir l'interprétation des résultats puisqu'ils peuvent dissimuler l'origine de phénomènes physiques intéressants.

Il fut donc décidé de développer un formalisme ab initio pour simuler les effets de la température sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs, et par extension, sur leurs propriétés optiques. Ce formalisme fut basé sur la théorie de Allen, Heine et Cardona (AHC) [3–5] utilisée dans les études semi-empiriques antérieures et sur la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [61, 62]. La démonstration formelle de la théorie AHC ainsi qu'un bref survol de la théorie DFPT sont inclus dans cet ouvrage pour faciliter la compréhension du lecteur. Le formalisme développé durant ce doctorat est décrit en détail dans le chapitre 5.

CHAPITRE 2

INTRODUCTION AUX MÉTHODES EXPÉRIMENTALES RELIÉES À LA VARIATION EN TEMPÉRATURE DES SPECTRES OPTIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS

Dans ce chapitre, on va présenter un survol rapide du contexte expérimental portant sur les effets de la température sur le spectre optique des semi-conducteurs. Cette discussion ne sera pas exhaustive, on se limitera aux méthodes les plus populaires dans la littérature contemporaine. De plus, une analyse détaillée des méthodes expérimentales viendrait alourdir ce document déjà trop volumineux. Le premier but de ce chapitre sera plutôt de fournir un premier contact avec le domaine expérimental de ce sujet. Le lecteur est donc invité à consulter les références fournies dans ce chapitre s'il désire acquérir une connaissance plus approfondie d'une méthode particulière.

Tout le long de la discussion, une attention particulière sera portée sur la description des phénomènes microscopiques, responsables de la variation en température observée, à l'oeuvre dans les semi-conducteurs cristallins. Cette description nous portera à nous intéresser aux modèles empiriques proposés pour modéliser ces phénomènes. Ainsi, la seconde section de ce chapitre sera consacré à une discussion beaucoup plus exhaustive et approfondie de ces modèles. On verra que les auteurs de ces modèles sont alimentés par le désir d'inclure la rigueur des descriptions théoriques tout en conservant la simplicité des discussions phenoménologiques. Ceci sera surtout manifeste dans le modèle de Pässler qui essaie de minimiser le nombre de paramètres nécessaires en faisant des compromis sur la forme de la fonction spectrale.

Il sera surtout important de se familiariser avec le comportement typique de la variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs et les concepts qui y sont reliés, puisque les autres chapitres seront une discussion beaucoup plus formelle qui nécessitera une bonne compréhension de ces concepts.

2.1 Méthodes expérimentales

2.1.1 Le spectre d'absorption

Une des premières méthodes utilisées pour caractériser les semi-conducteurs fut l'étude de leur spectre d'absorption d'ondes électromagnétiques. Pour cela, on prépare l'échantillon en lui donnant la forme d'une petite lamelle très mince dont l'une des faces sera illuminée avec un faisceau monochromatique. On mesure ensuite l'intensité de la lumière s'échappant de la face opposée grâce à un photodétecteur calibré avec l'intensité à la source. On varie alors la fréquence de la lumière incidente pour balayer tout le spectre du visible.

L'intensité absorbée par le cristal est simplement proportionnelle à la probabilité de transition électronique par unité de volume multipliée par l'énergie de chaque photon absorbé :

$$W = P\hbar\omega, \tag{2.1}$$

où W est la perte d'intensité, P est la probabilité de transition par unité de volume et ω la fréquence de la lumière. On peut alors relier cette perte de puissance au coefficient d'absorption, α, ou la partie complexe de la fonction diélectrique, ε_i en remarquant que la perte de puissance peut être reliée à la diminution de l'intensité par unité de volume :

$$W = -\frac{dI}{dt} = \frac{c}{n}\alpha I = \frac{\varepsilon_i \omega I}{n^2}. \tag{2.2}$$

Dans cette équation, I est l'intensité du faisceau, c est la vitesse de la lumière et n est l'indice de réfraction. Ainsi, le spectre d'absorption d'un semi-conducteur est déterminé par la probabilité de transition électronique. Pour calculer cette probabilité de transition, il faut s'intéresser aux détails de la théorie quantique décrivant le mouvement des électrons soumis au potentiel cristallin et à l'interaction avec l'onde électro-magnétique.

Dans la jauge de Coulomb, l'effet du champ électrique sur une charge peut être complètement modélisé grâce au potentiel vectoriel $\vec{A}$. On peut donc écrire l'hamiltonien

décrivant le système électronique :

$$H = \frac{(\vec{p} + e\vec{A}/c)^2}{2M_e} + V(r), \tag{2.3}$$

où $\vec{p}$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons, $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, e est la charge de l'électron, M_e la masse de l'électron et $V(r)$ est le potentiel total ressenti par les électrons. Cet hamiltonien peut être divisé en un hamiltonien non perturbé correspondant au système cristallin avant l'application du champ électrique, H_0, et un potentiel perturbateur :

$$H = H_0 + \frac{e}{M_e c}\vec{A} \cdot \vec{p}. \tag{2.4}$$

En faisant la supposition que $\vec{A}$ est suffisamment faible, on peut utiliser la théorie des perturbations indépendante du temps et plus particulièrement la règle d'or de Fermi pour évaluer la probabilité de transition d'un électron dans un état de valence, noté $< v|$, vers un état de conduction, $< c|$, causé par la perturbation :

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}_v, \vec{k}_c} | < c| \frac{e}{M_e c}\vec{A} \cdot \vec{p}|v > |^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega), \tag{2.5}$$

où $\vec{k}_v$ ($\vec{k}_c$) est le vecteur d'onde associé à l'état de valence (conduction), alors que E_v (E_c) est l'énergie propre de l'état de valence (conduction) et ω est la fréquence d'oscillation du champ électrique. Il faut évaluer le carré des éléments de matrices de transition qui seront surtout déterminés par les symétries des fonctions d'ondes. Ils mèneront à des règles de sélection qui détermineront les transitions électroniques permises.

La fonction delta de Dirac impose la conservation de l'énergie. En utilisant les propriétés des fonctions de Dirac, la sommation de l'équation (2.5) peut être transformée en une intégrale sur l'énergie en définissant la densité conjointe d'état :

$$D(E_{cv}) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{S_k}{|\nabla_k E_{cv}|}. \tag{2.6}$$

La densité conjointe d'état possèdera des singularités lorsque $\nabla_k E_{cv} = 0$, nommées des

singularités de Van Hove. Elles correspondent aux transitions électroniques qui contribueront le plus à la fonction diélectrique du cristal. Dans le cas unidimensionnel (1D), les singularité de Van Hoves correspondent à des divergences de la densité conjointe d'état, alors que dans les systèmes à plusieurs dimensions, elles correspondent à des points critiques (maximum, minimum ou point de selle). De façon générale, les énergies propres électroniques sont approximées par des fonctions quadratiques puisque l'on s'intéresse seulement aux états situés près d'un de ces points critiques. On peut alors écrire :

$$E(\vec{k}) = E(0) + A_1 k_1^2 + A_2 k_2^2 + A_3 k_3^2. \tag{2.7}$$

Les singularités de Van Hove sont classifiées selon le nombre de leurs paramètres, A_i, qui sont négatifs. A chacun de ces types de singularités sera associé une expression différente pour la densité conjointe d'état en fonction de la différence d'énergie entre les états de valence et de conduction. Ainsi, le détail de la dispersion des états électroniques dans le cristal détermine la forme de la fonction diélectrique. Une classification complète pour divers types de transitions, comme la transition directe ou la transition indirecte, a déjà été réalisée. Pour une démonstration détaillée de tous ces types de transitions, le lecteur est invité à consulter la référence [150].

Le spectre d'absorption peut donc fournir des informations précieuses sur les états électroniques dans le cristal. Pour une transition directe entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, de type M_0, on obtient :

$$\varepsilon_i = \begin{cases} A x^{-2} \sqrt{x-1} & \text{si } x > 1 \\ 0 & \text{si } x < 1 \end{cases}, \tag{2.8}$$

où $x = \frac{\hbar\omega}{E_g}$ et $E_g = E_c - E_v$ est la largeur de la bande d'énergie interdite du semiconducteur. On voit donc que le coefficient d'absorption est nul lorsque la fréquence de la lumière est inférieure à la largeur de la bande d'énergie interdite de l'échantillon. Lorsque cette énergie est atteinte, l'échantillon commence à absorber. Ceci mène au seuil d'absorption caractéristique pour les semi-conducteurs.

La figure 2.1 montre le coefficient d'absorption du germanium dans la région du

seuil d'absorption à plusieurs températures. Dans ce cas, la bande d'énergie interdite est indirecte ce qui mène à un comportement un peu différent de celui présenté. Par contre, l'accroissement soudain de l'absorption se situe encore à la largeur de la bande d'énergie interdite. Comme on peut le voir sur la figure 2.1 le seuil d'absorption se déplace vers les énergies inférieures lorsque la température est augmentée. Ceci indique que la largeur de la bande d'énergie interdite du germanium diminue au fur et à mesure que la température augmente.

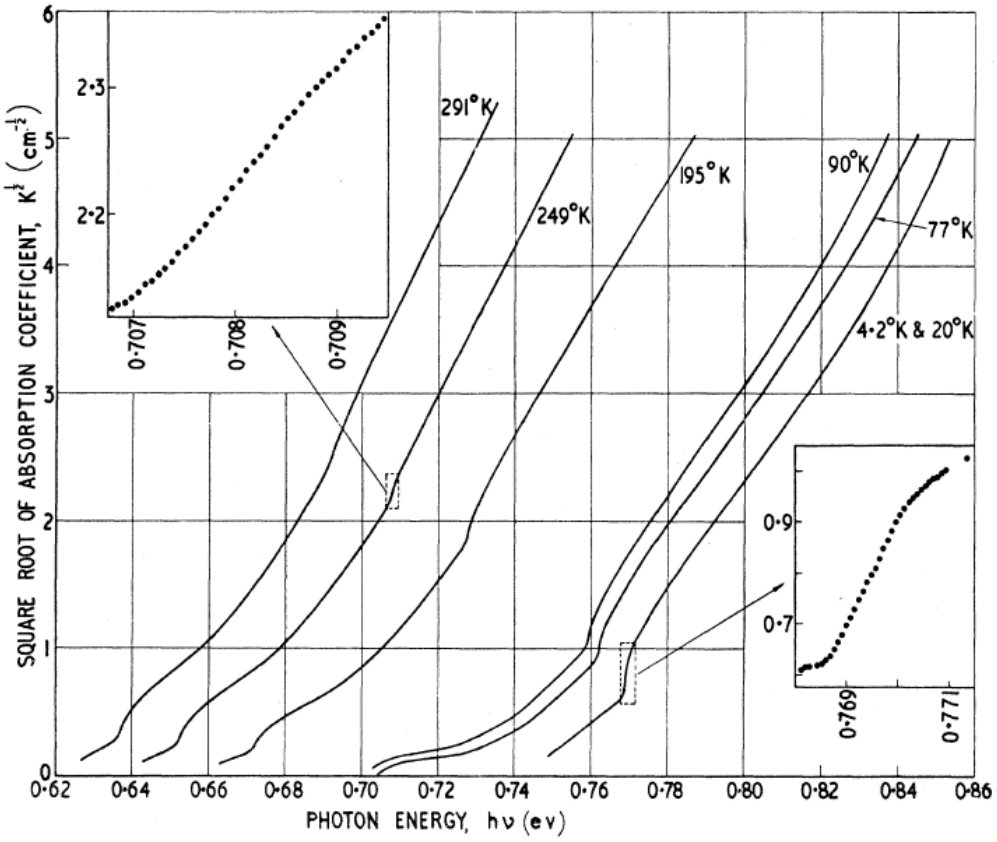

Figure 2.1 – Racine carrée du coefficient d'absorption du germanium à différentes températures. Cette figure est tirée de la référence [98].

Si l'on trace la position du seuil d'absorption en fonction de la température, ce qui est fait dans la figure 2.2, on s'aperçoit que la variation est linéaire aux températures élevées. Par contre, lorsque la température est abaissée, la linéarité cède la place à un compor-

tement ressemblant à celui observé dans la chaleur spécifique. Ces deux régimes sont universels, c'est-à-dire que la variation en température dans tous les semi-conducteurs possède cette forme. On observe toujours un régime linéaire à haute température qui s'effrite aux basses températures. On verra dans le chapitre suivant que cette forme provient du nombre moyen de quanta de vibrations dans le cristal.

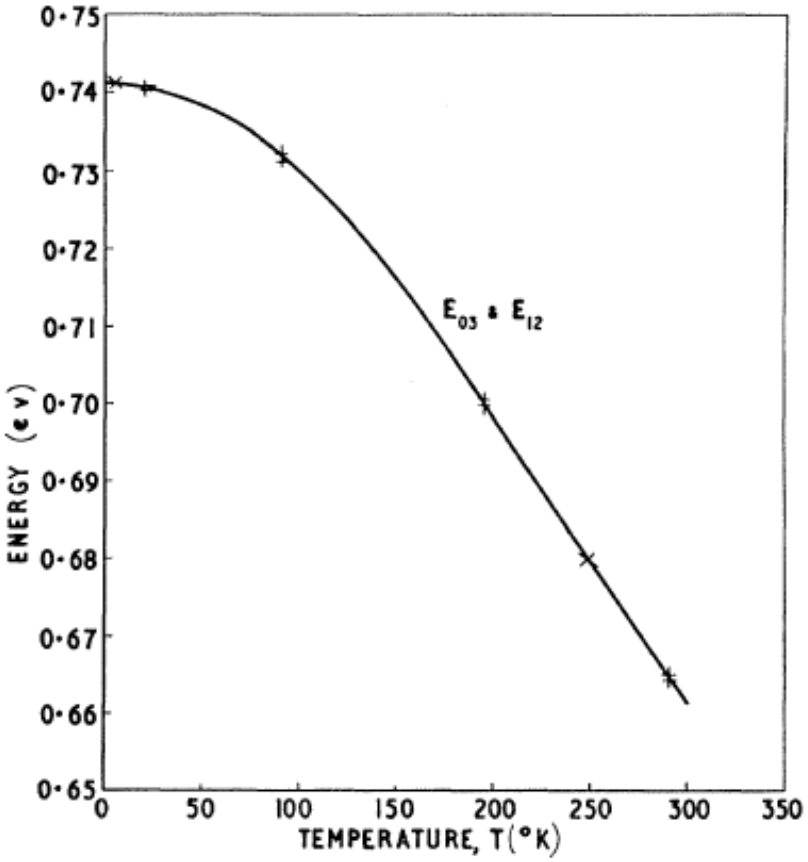

Figure 2.2 – Variation en température du seuil d'absorption du germanium provenant des seuils d'absorption de MacFarlane [98].

Bien que cette forme soit universelle, notons que la largeur de bande d'énergie interdite des semi-conducteurs ne diminue pas toujours lorsque la température est augmentée. Certains semi-conducteurs, comme le PbS, PbSe et le PbTe, présentent un déplacement de leur seuil d'absorption vers les énergies supérieures. Ceci nous indique clairement que cette variation dépend des détails de la structure électonique et de leurs propriétés

cinétiques.

Notons que la mesure du spectre d'absorption présente des désavantages. Lorsque le coefficient d'absorption est élevé, il faut des échantillons minces pour que l'intensité de la lumière transmise soit suffisante pour être mesurée par les photodétecteurs. Ceci signifie qu'il faut souvent plusieurs échantillons de plus en plus mince pour construire un seul spectre d'absorption. Bien sûr, plus un échantillon est mince, plus celui-ci est fragile et plus la physique des surfaces commence à devenir importante. Il faut donc être de plus en plus prudent avec ces échantillons.

2.1.2 Le spectre de photoréflectance

La spectroscopie de photoréflectance mesure l'intensité totale de la lumière réfléchie par rapport à l'intensité totale du rayon incident. On passe donc du rayon transmis au rayon réfléchi, ce qui permet de pallier les difficultés engendrées par la nécessité d'utiliser des échantillons extrêmement minces, et donc très fragiles, lors de la mesure du coefficient d'absorption. En effet, puisque la radiation ne doit pas traverser l'échantillon, on peut utiliser un seul échantillon massif pour toutes les fréquences balayées par l'étude. On élimine du même coup les difficultés reliées à la préparation et la manipulation d'échantillons minces et les erreurs induites par le changement de l'échantillon pour différentes fréquences tout en conservant une mesure des mêmes propriétés physiques. La discussion théorique du coefficient d'absorption peut être transposée directement à la réflexion puisque ces deux coefficients sont reliés à l'indice de réfraction complexe par des relations simples [11].

Le mesure du spectre de photoréflectance possède par contre un désavantage majeur. La lumière réfléchie ne pénètre pas profondément dans l'échantillon, au mieux quelques μm. Cette technique n'échantillonne donc qu'une fine couche située très près de la surface exposée. Ces résultats sont donc très sensibles à la qualité de la surface. Les réorganisations et les autres défauts inévitables à la surface de l'échantillon viennent modifier localement les états électroniques et donc la fonction diélectrique du matériau par rapport à ceux présents dans le volume de l'échantillon. Il est donc nécessaire de bien préparer la surface qui va être étudiée pour minimiser ces effets.

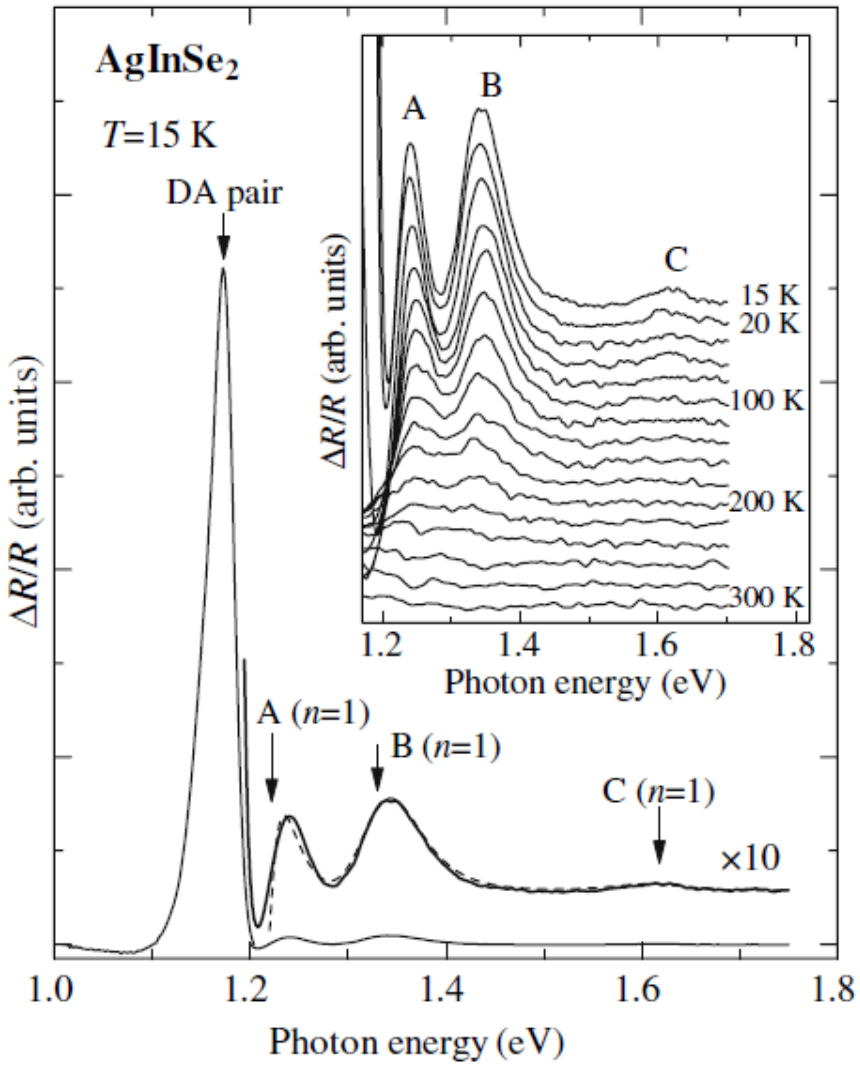

Figure 2.3 – Spectre de photoréflectance du $AgInSe_2$ à T=15 K tirée de la référence [114]. L'encart représente la même quantité à plusieurs températures.

Tout de même, ce type de mesure permet d'obtenir une précision similaire à celle présente dans les études du spectre d'absorption. Elle représente donc une approche complémentaire qui peut être utilisée pour des matériaux friables qui sont difficilement réduits à l'état de couches minces. La figure 2.3 présente le spectre de photoréflectance du $AgInSe_2$ à 15 kelvins, tiré de la référence [114], alors que son encart montre les variations de ce spectre à différentes températures. On peut y voir que le spectre de photoréflectance est caractérisé par des pics de réflectances aux fréquences de 1.23, 1.34 et 1.62 eV correspondant à des pics excitoniques $n = 1$ à différents points-critiques dans la zone de Brillouin. La dépendance en température de ces pics excitoniques provient presque exclusivement de la variation de la bande d'énergie interdite, puisque l'énergie de liaison de l'exciton ne varie presque pas avec la température.

A partir des spectres précédents, il est possible d'extraire la valeur de la bande d'énergie interdite du $AgInSe_2$ [12] et d'ainsi obtenir sa variation en température, qui est représentée dans la figure 2.4. Ce matériau possède des corrections thermiques dont le comportement diffère de celui présenté précédemment, ce qui explique son inclusion dans cet ouvrage. On remarque que la bande d'énergie interdite augmente initialement avec la température jusqu'à une valeur maximale d'environ 1.23 eV à une température de 125 kelvins. Elle diminue ensuite de façon monotone jusqu'à l'élaboration du régime linéaire habituel à haute température. Ce comportement ne cadre pas du tout avec celui engendré par l'interaction électron-phonon présenté au chapitre 3.

L'augmentation initiale de la bande d'énergie interdite du $AgInSe_2$ provient de la dilatation thermique qui domine à faible température. Ce comportement peut être compris grâce à la théorie des liaisons-fortes [10]. Puisque le volume du cristal augmente, la séparation moyenne entre les atomes augmente et le chevauchement des orbitales atomiques diminue. Les intégrales de recouvrement diminuent donc elles aussi, ce qui vient diminuer la dispersion des états électroniques. La bande d'énergie interdite s'accroit alors au fur et à mesure que le volume augmente, comme on peut le voir dans l'encart au bas de la figure 2.4. Bien sûr, la dilatation thermique déborde du cadre de l'approximation harmonique qui est utilisée dans le chapitre 3 pour calculer les effets des déplacements atomiques et qui mène à l'interaction électron-phonon. Cette contribution n'est donc pas

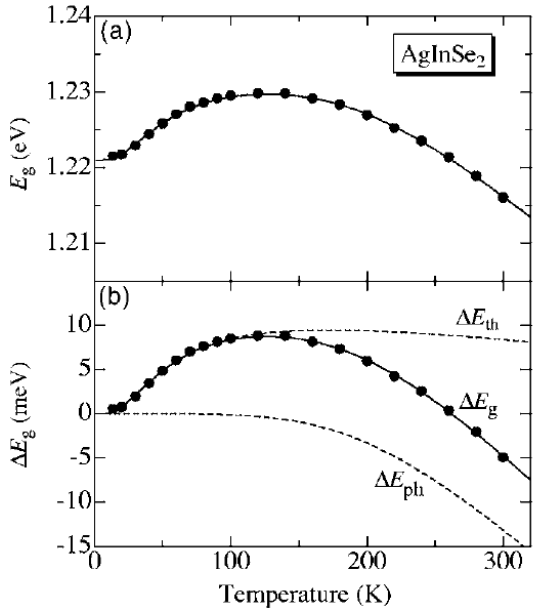

Figure 2.4 – Variation en température de la bande d'énergie interdite du $AgInSe_2$ provenant de la référence [114]. La dilatation thermique est responsable de l'accroisement à basse température.

présente dans ce type de simulation.

Il faut ainsi prendre des précautions lorsque l'on compare les résultats expérimentaux avec les simulations numériques. On verra dans le chapitre 4 que la dilatation thermique peut être simulée efficacement pour les cristaux de symétrie cubique grâce à l'approximation quasi-harmonique. On pourra ainsi inclure cette contribution supplémentaire dans nos calculs et obtenir un meilleur accord avec les données expérimentales. Notons qu'il faut aussi prendre des précautions lorsque l'on compare les résultats expérimentaux entre eux. Certaines expériences sont réalisées sous contrainte, c'est-à-dire que la volume du cristal est fixé par des pistons, comme c'est le cas dans une enclume au diamant. Dans ce cas, il n'y aura pas de contribution provenant de la dilatation thermique et l'on observera un comportement différent que ceux obtenus avec un montage à pression constante.

2.1.3 L'ellipsométrie spectroscopique

Tout comme pour le spectre de photoréflectance, l'ellipsométrie spectroscopique s'intéresse au faisceau réfléchi par l'échantillon. Par contre, contrairement à celle-ci, l'ellipsométrie spectroscopique s'intéresse aux changements de polarisation de la lumière induits par la réflexion spéculaire. Dans sa version la plus simple, elle mesure le rapport de l'intensité de chaque polarisation par rapport à l'intensité incidente. Elle évalue donc deux paramètres de l'échantillon pour chaque fréquence, permettant ainsi d'obtenir deux fois plus d'informations sur celui-ci. Alors que la spectroscopie d'absorption et de photoréflectance ne mesure que la partie imaginaire de l'indice de réfraction (ou de la fonction diélectrique), l'ellipsométrie spectroscopique permet de mesurer à la fois sa partie réelle et sa partie imaginaire sans utiliser la relation de Kramers-Kronig.

La figure 2.5 représente la partie réelle, dans la section supérieure, et la partie imaginaire, dans la section inférieure, de la fonction diélectrique du silicium obtenues grâce à l'ellipsométrie spectroscopique par Jellison et Modine [81]. Comme on l'a vu précédemment, la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspond au spectre d'absorption du matériau. Ainsi, les pics observés dans le panneau inférieur de la figure 2.5 correspondent chacune à une transition électronique d'un état de valence vers un état de conduction.

L'étude de ces pics permet donc d'extraire la dépendance en température des niveaux électroniques. La figure 2.6 montre la variation en température du premier pic dans la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du silicium. Ces pics correspondent aux transitions directes de la bande de valence de plus haute énergie vers la bande de conduction d'énergie minimale au centre de la zone. On obtient donc la variation en température de la bande d'énergie interdite directe au cente de zone. Cette variation a le même comportement typique observée dans les semi-conducteurs. Notons que la dilatation thermique du silicium n'engendre pas de structure supplémentaire.

Ces spectres mettent en évidence un deuxième effet de la température sur le spectre optique des semi-conducteurs : l'élargissement des pics d'absorption au fur et à mesure que la température est augmentée. En effet, les largeurs spectrales des pics augmentent

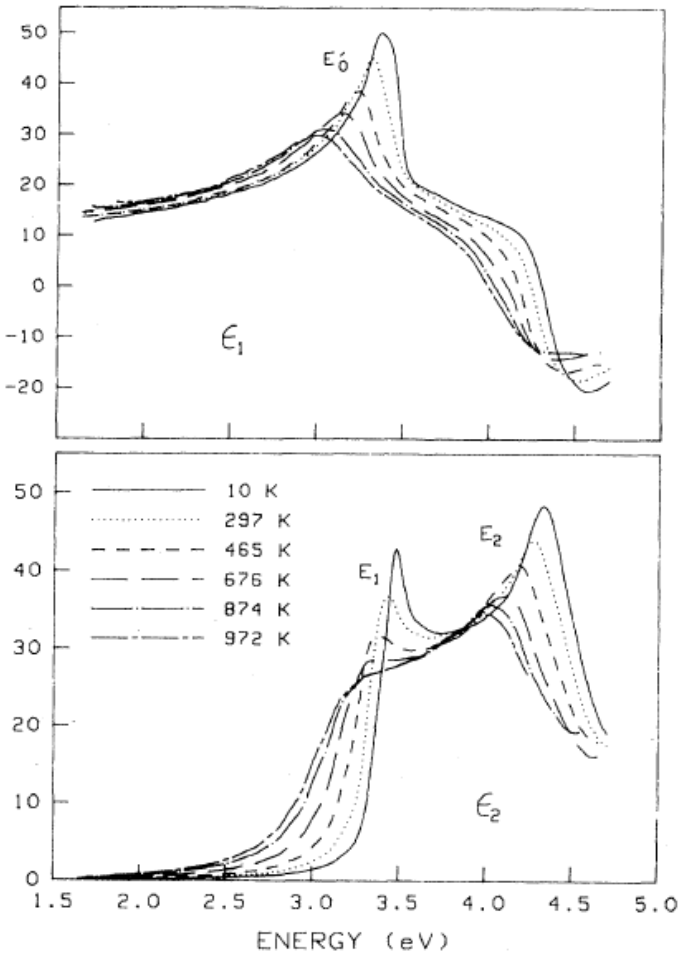

Figure 2.5 – La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du silicium à différentes températures. Ces fonctions furent mesurées grâce à l'ellipsométrie spectroscopique par Jellison et Modine [81].

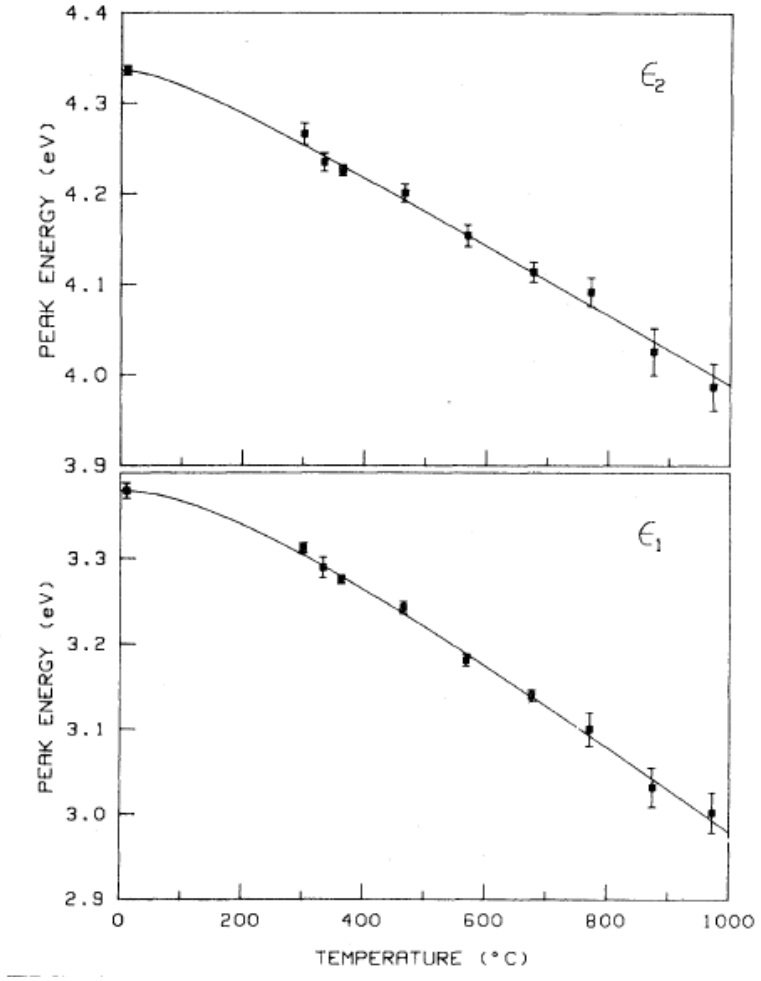

Figure 2.6 – Variation en température des pics ε_1 et ε_2 de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du silicium. Cette figure est tirée de l'article [81].

de façon monotone avec la température. Cette augmentation de la largeur spectrale est associée avec un temps de vie des états électroniques. Dans un système cristallin fixe, les électrons reposent dans des états électroniques bien définis en obéissant à la distribution de Fermi-Dirac. Un électron se trouvant dans un état indexé par les nombres quantiques $n\vec{k}$ ne quittera jamais cet état, si l'on néglige les collisions électron-électron qui sont associées à des temps de vie beaucoup plus longs.

Par contre, si l'on inclut les degrés de liberté des noyaux, les énergies propres électroniques déterminées à partir d'un réseau cristallin fixe ne sont pas des états propres du système réel. Ceci signifie simplement que le déplacement oscillatoire des noyaux vient diffuser les électrons. L'électron se trouvant dans l'état $n\vec{k}$ peut subir une collision avec un phonon et se voir transféré dans l'état $n'\vec{k}'$. Bien sûr, seules les transitions obéissant à la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement cristalline, représentées par le vecteur d'onde $\vec{k}$, sont possibles. Chaque état électronique aura donc une section efficace différente selon la disposition des états inoccupés dans son voisinage. Ceci viendra donner un temps de vie caractéristique à chaque état électronique. Ce temps de vie est mesuré dans les spectres comme une source de variation de l'énergie de transition, c'est-à-dire une largeur spectrale. Bien sûr, la largeur spectrale observée sera inversément proportionnelle au temps de vie électronique. Cette augmentation des largeurs spectrales pour la bande d'énergie interdite du silicium est présenté à la figure 2.7.

On s'aperçoit maintenant que la largeur spectrale augmente de façon monotone pour tous les points critiques, c'est-à-dire que les temps de vie des états électroniques décroissent avec la température. Ceci est une caractéristique universelle, les temps de vie électroniques ne peuvent que décroître avec l'augmentation de la température puisque la population des phonons ne fait qu'augmenter ce qui mènera à une augmentation du nombre de collisions entre les électron et les phonons. Remarquons que l'on possède encore une fois un comportement très semblable à celui observé dans les corrections apportées aux énergies de transitions électroniques. A basse température on observe un comportement en T^4 qui se transforme en un régime linéaire à haute température démontrant que les deux phénomènes ont la même origine. Remarquons que dans ce cas, la dilatation thermique ne peut pas modifier ce comportement puisqu'elle n'engendre

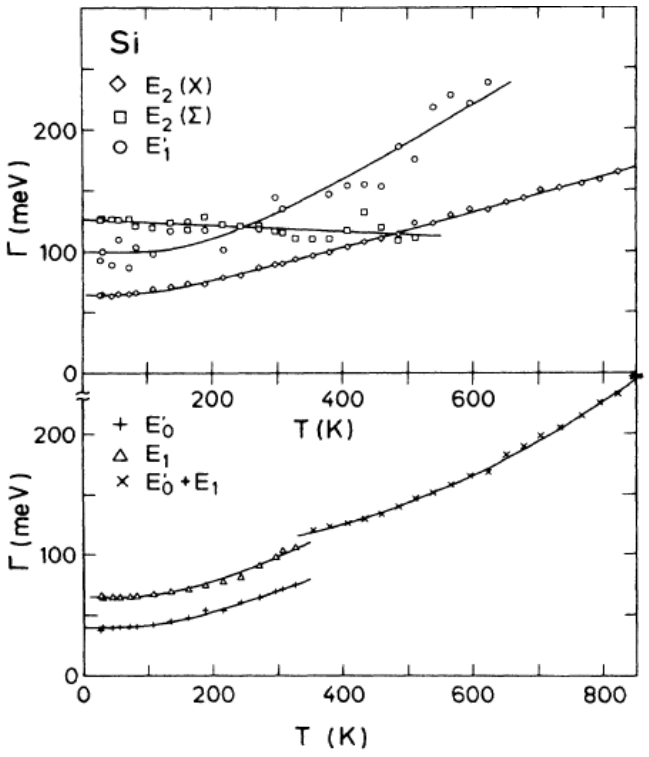

Figure 2.7 – Variation en température de la largeur spectrale des points critiques du silicium. Cette figure est tirée de l'article [92].

pas de processus de diffusion.

2.1.4 Le spectre de photoluminescence

Une autre technique expérimentale largement utilisée, surtout pour le contrôle de la pureté d'un cristal, est l'étude du spectre de photoluminescence. Comme on l'a décrit précédemment, lorsqu'un photon est absorbé par le semi-conducteur, un électron est propulsé vers un état électronique de plus grande énergie. Ce sont ces transitions qui sont responsables du spectre d'absorption. Immédiatement après l'absorption, l'échantillon est dans un état excité caractérisé par la formation d'électrons dans les bandes de conduction et du même nombre de trous dans les bandes de valence. Notons que cette population est forcée par le laser et n'est pas en équilibre thermodynamique avec le cristal. Cet équilibre est rétabli après un certain temps, qui est très court par rapport au temps de recombinaison des électrons et des trous, grâce aux collisions électron-électron et électron-phonon. Notons que les populations d'électrons et de trous peuvent atteindre des distributions de quasi-équilibre différentes.

De façon générale, ce sont les états de moindre énergie qui seront alors occupés par les électrons et les trous. Dans les semi-conducteurs, les états de moindre énergie sont surtout les extrema des bandes de valence et de conduction ou des états localisés dans la largeur de bande d'énergie interdite. Ces états localisés peuvent être associés à des défauts ou à la formation d'un exciton. Si les états d'équilibre permettent la recombinaison radiative des électrons et des trous, la dernière étape du processus de photoémission est atteinte. L'électron et le trou se recombinent en émettant un photon qui sera détecté. Par contre, si les états d'équilibre ne permettent pas la recombinaison radiative, la recombinaison des électrons et des trous est associée à l'émission de phonons, c'est-à-dire que l'énergie est transformée en énergie thermique.

Le processus que nous avons décrit se nomme l'émission spontanée. Cette émission peut être décrite grâce au coefficient A_{nm} d'Einstein qui décrit la probabilité d'émission provenant de la transition de l'état n vers l'état m. Einstein montra que ce coefficient

pouvait être relié au coefficient d'absorption, α, par la relation :

$$A_{cv} = \frac{\alpha 8\pi\omega^2 n_r^2 < N(\omega) >}{c^2 f_c(1-f_v)}, \tag{2.9}$$

où ω est la fréquence de la lumière émise, n_r est la partie réelle du coefficient de refraction du matériau, $< N(\omega) >$ est la distribution Bose-Einstein des photons et f_v (f_c) est l'occupation de l'état de valence (conduction). Le facteur $1 - f_v$ impose le principe d'exclusion de Pauli. La photoluminescence permet donc d'extraire la même information sur les énergies de transition que le spectre d'absorption. Elle permet par contre la mesure directe du temps de vie d'un état. Ce temps de vie apparait comme un facteur d'atténuation exponentiel de l'intensité de photoluminescence avec le temps depuis l'exposition de l'échantillon. La durée typique des temps de vie est de quelques dizaines de nanosecondes, bien que la présence d'excitons à basse température peut mener à de très longs temps de vie.

Cette technique consiste à irradier un échantillon avec un rayon lumineux monochromatique pendant un cours laps de temps. Ceci est fait pour exciter une transition spécifique et ainsi peupler un état de conduction spécifique. Après l'irradiation, on mesure l'intensité et la fréquence de la lumière émise par l'échantillon en fonction du temps. Ceci permet d'extraire beaucoup d'informations sur les processus de diffusion présents dans l'échantillon. On balaie ensuite toute la gamme de fréquences accessibles par la source de lumière. Bien sûr, on peut aussi irradier l'échantillon avec une lumière blanche, c'est-à-dire contenant une très grande gamme de fréquences, pour obtenir d'un seul coup tout le spectre de photoluminescence de l'échantillon. Par contre, dans ce cas, il est plus difficile d'identifier les processus de diffusion individuels.

Le panneau de droite de la figure 2.8 montre le spectre de photoluminescence d'un échantillon très particulier de diamant. Utilisant une technique de déposition de vapeur, Watanabe et al. [145] réalisèrent un agencement de couches minces de diamant de composition isotopique différente, ^{12}C et ^{13}C, dans le but de réaliser un système de puits quantiques. En effet, puisque l'interaction électron-phonon vient modifier la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs et que les propriétés phononiques dépendent de

la masse des noyaux, la bande d'énergie interdite doit aussi présenter une variation en fonction de la masse isotopique. C'est ce que l'on nomme l'effet isotopique. La force des liens chimiques dans le diamant vient donner une diminution de la bande d'énergie interdite de 14 meV, lorsque l'on passe de ^{13}C à ^{12}C. Ceci peut être vu dans le spectre de la figure 2.8.

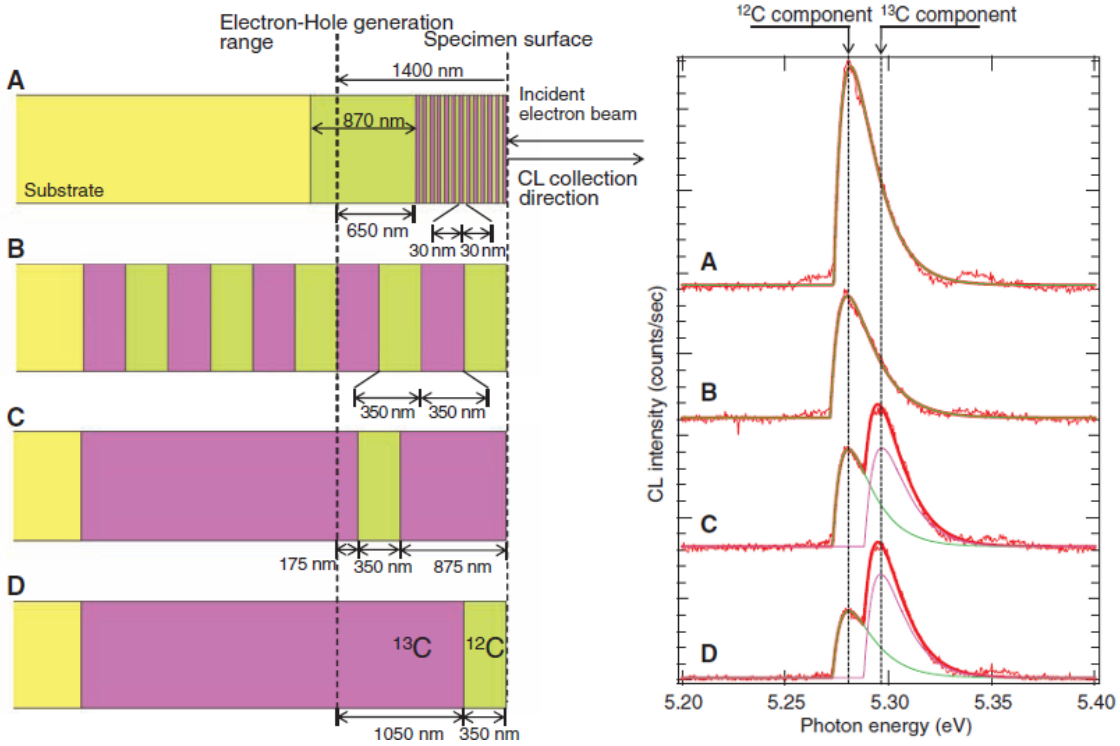

Figure 2.8 – Le panneau de droite présente le spectre de photoluminescence pour un ensemble de systèmes de puits quantiques de diamant. Les structures des différents échantillons sont représentés dans le panneau de gauche. Ces images sont tirées de l'article [145].

L'effet isotopique peut être utilisé pour évaluer la correction induite par le mouvement point-zéro. En effet, sachant que cette correction est proportionnelle à $M^{-1/2}$, on peut écrire :

$$\Delta E_G = \frac{K}{\sqrt{M}}, \tag{2.10}$$

où K est une constante de proportionnalité. Grâce à l'effet isotopique, il est possible d'évaluer la constante de proportionnalité et ainsi de calculer l'importance de la correc-

tion dans le cristal. Notons que cette proportionnalité n'est valide que dans le cas des cristaux élémentaires. Pour le diamant, ^{12}C, ceci nous permet d'évaluer une correction causé par le mouvement point-zéro de -364 meV.

Cette expérience élégante vient montrer que l'on peut réaliser des puits quantiques sans changer la composition chimique des différentes couches. Ceci permet de réaliser des interfaces beaucoup plus nettes, puisque la contrainte reliée à la différence de paramètres de maille entre les deux couches est presque totalement éliminée, il ne reste qu'une petite différence de paramètres de maille associée au mouvement point-zéro. Ces puits quantiques sont donc des candidats intéressants pour une grande gamme d'expériences, allant de l'informatique quantique à l'effet de Hall quantique.

Enfin, notons que le désordre isotopique présent dans les échantillons réels est responsable d'un élargissement des spectres qui s'ajoute à celui causé par le mouvement point-zéro à température nulle. Ce désordre peut venir limiter la précision des mesures réalisées dans ce type d'expériences.

2.1.5 La photo-émission électronique résolue en angle (ARPES)

La dernière méthode mentionnée dans cette petite revue des méthodes expérimentales reliées à la variation en température des spectres optiques des semi-conducteurs est la photo-émission électronique résolue en angle (ARPES). Cette technique puissante permet de déterminer le vecteur d'onde, $\vec{k}$, et l'énergie initiale, ε_n, des électrons dans les matériaux étudiés. Elle permet donc de mesurer directement la dispersion des états électroniques dans les cristaux, ce que l'on nomme la structure de bande électronique. Les mesures ARPES en température ont donc la possibilité d'établir les variations en température de tous les états électroniques et non seulement ceux des états associés à des transitions directes permises. Elle permet donc d'accéder à des états non disponibles dans les méthodes spectroscopiques précédentes.

Par contre, ses avantages ne se limitent pas là. Même dans le cas des transitions directes permises, l'ARPES peut nous apporter des informations supplémentaires puisqu'il peut séparer les contributions provenant de l'état initial et de l'état final des transitions optiques observées par les autres méthodes. Ceci permettra une meilleure caractérisation

des états électroniques dans ces matériaux et une meilleure comparaison avec les résultats des simulations théoriques. Pour une description détaillée de la procédure ARPES ainsi que des modèles nécessaires pour l'interprétation des données, le lecteur est prié de consulter la référence [38]. Une étude de l'InSb utilisant l'ARPES en température est donnée à la référence [56]. Cette publication possède une très bonne description de l'effet de la température sur le spectre ARPES.

2.2 Les modèles empiriques

Les spectres optiques des semi-conducteurs présentés dans la section précédente peuvent être décrits à l'aide de quelques paramètres représentant les états électroniques responsables des transitions à l'origine de l'interaction lumière-matière. Ces paramètres sont identifiés primordialement grâce à des modèles théoriques ou empiriques qui cherchent à extraire le comportement physique de ces propriétés. Un de ces modèles fut présenté dans le cas de l'absorption. En plus de résumer les résultats expérimentaux, l'utilisation de ces paramètres permet donc de s'approprier un niveau de compréhension accru de la physique à l'oeuvre dans ces matériaux et ouvre la porte à des prédictions concernant des matériaux différents ou à des propriétés reliées à ces paramètres.

Par contre, ces paramètres eux-même possèdent une structure riche lorsque l'on varie la température. Il est alors intéressant de définir de nouveaux paramètres pour extraire encore une fois une compréhension fondamentale de cette variation en température. Plusieurs modèles, adoptant parfois des stratégies différentes, furent proposés pour caractériser cette dépendance en température. Dans cette dernière section discutant les résultats expérimentaux, nous allons faire une revue de ces modèles en mettant l'emphase sur leurs racines théoriques.

Ces modèles vont servir d'introduction, pour le lecteur peu familier, au concept de phonon et des racines quantiques de la thermodynamique des systèmes cristallins. Ces concepts seront revisités dans les chapitres subséquents.

2.2.1 L'équation de Varshni

Le modèle empirique le plus utilisé pour décrire la variation en température de la bande d'énergie interdite à volume constant fut proposé par Y. P. Varshni en 1967 [140]. Il propose alors une dépendance en température ayant la forme :

$$E_G(T) = E_0 - \alpha \frac{T^2}{T+\beta}, \tag{2.11}$$

où E_0 est la bande d'énergie interdite à température nulle, α et β sont des constantes à déterminer par une régression des données expérimentales. C'est surtout grâce à sa simplicité que l'équation de Varshni est devenue le modèle le plus utilisé pour présenter les résultats expérimentaux de façon concise. En effet, on doit simplement communiquer trois paramètres, en incluant E_0, pour caractériser la dépendance d'un matériau. Par contre, cette simplicité vient avec une contre-partie. Le petit nombre de paramètres n'est pas suffisant pour décrire en détail les processus microscopiques à l'origine de cette variation. Ainsi, les paramètres ne correspondent pas à des quantités physiques fondamentales mais plutôt à des moyennes décrivant le phénomène macroscopique. Le modèle a été construit pour décrire une relation linéaire à haute température, tel qu'observé dans tous les matériaux :

$$E_G(T >> \beta) \rightarrow E_0 - \alpha(T-\beta). \tag{2.12}$$

Il est alors apparent que le paramètre α est déterminé par un ajustement avec la pente de la section linéaire des données expérimentales. Il est nécessaire d'inclure une grande gamme de températures pour avoir une précision suffisante pour bien décrire ce paramètre.

A basse température, l'équation de Varshni est quadratique,

$$E_G(T << \beta) \rightarrow E_0 - \frac{\alpha}{\beta} T^2, \tag{2.13}$$

avec une courbure déterminée par le ratio de α et β. Cette dépendance quadratique a été explicitement choisie et imposée au modèle, car des études théoriques de l'époque

[1, 7, 141], comme on le verra à la section 3.4, prédisaient ce comportement et que cela semblait bien concorder avec les résultats expérimentaux. Les techniques de cryogénie n'étaient pas encore assez développées à cette époque pour permettre une mesure précise des spectres dans cette gamme de températures. Ainsi, cette prédiction théorique ne pouvait pas être directement vérifiée avec rigueur. On verra que cette dépendance quadratique est erronée. Le modèle de Varshni n'est donc qu'une réunion d'une dépendance linéaire à haute température, observée expérimentalement, et une dépendance quadratique à basse température prédite théoriquement. Le paramètre β détermine la température en dessous de laquelle le comportement linéaire (classique) ne s'applique plus.

En effet, dans le formalisme quantique, les modes de vibration du cristal ne sont plus continus, ils forment des états d'énergie discrets qui sont occupés par un nombre de phonons déterminé par la statistique de Bose-Einstein. Lorsque l'on abaisse suffisamment la température, les modes les plus énergétiques ne sont plus occupés et ils cessent de contribuer à la variation de la largeur de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs. Le nombre moyen de quanta de vibrations diminue avec la température et le nombre d'états disponibles aussi. Ainsi, la diminution de la correction thermique diminue plus rapidement qu'une dépendance linéaire lorsque l'on abaisse la température. Ce processus est bien connu dans le cas de la chaleur spécifique. Dans ce cas, la température séparant le régime classique et quantique peut être déterminé par la température de Debye, Θ_D, qui est une mesure de la température à laquelle tous les modes commencent à être excités. Elle est donnée par :

$$k_B\Theta_D = \hbar c(6\pi^2\rho)^{1/3}, \tag{2.14}$$

où ρ est la densité atomique du cristal. Il fournit donc une mesure du nombre total d'états de vibrations dans le cristal. Il est tentant d'associer le paramètre β de l'équation de Varshni à la température de Debye, Θ_D, du cristal. Par contre, on verra formellement dans le chapitre 3.3.3 que ces deux quantités ne sont pas équivalentes, car β doit incorporer une moyenne des constantes décrivant l'interaction électron-phonon en plus de l'information sur les modes de vibrations du cristal. Les paramètres de Varshni pour la variation de la

bande d'énergie interdite de plusieurs semi-conducteurs est présentée dans le tableau 2.I. Dans certains cas, les résultats spectroscopiques correspondent à la différence entre la bande d'énergie interdite et l'énergie de liaison de l'exciton, E_x. On notera alors l'énergie sous la forme : ${}^*E_G = E_G - E_x$. L'énergie de liaison de l'exciton est d'habitude assez petite et, en première approximation, on peut négliger sa dépendance en température. Les données expérimentales présentées dans le tableau 2.I montrent que β peut différer grandement de la température de Debye, comme par un facteur 2.5 pour le Si et le InAs.

Par construction, l'équation de Varshni reproduit très bien les résultats expérimentaux à haute température, c'est-à-dire lorsque la température est beaucoup plus grande que le paramètre β. Après tout, la dépendance linéaire fut explicitement choisie à partir de ces analyses. Par contre, on sait maintenant que l'équation de Varshni est incorrecte à basse température, comme on le verra ultérieurement, la variation de la bande d'énergie en température possède une dépendance en T^4. Cette erreur a des conséquences sur la valeur des paramètres. Il est intéressant de remarquer que pour le diamant et le 6H-SiC les paramètres α et β sont négatifs, ce qui indique que le modèle ne parvient pas à capturer la bonne physique. Dans ces deux cas, l'équation de Varshni ne devrait pas être utilisée avec ses paramètres pour extrapoler les résultats à l'extérieur de la gamme de températures étudiées. Pour ces deux matériaux, la température de Debye est très élevée, dans les milliers de Kelvins, ce qui est une indication que les détails quantiques sont toujours importants sur toute la gamme étudiée. Ceci est illustré par la figure 2.9 qui représente les données expérimentales ainsi que la régression utilisant les paramètres fournis dans le tableau 2.I.

2.2.2 Le modèle de Viña

En 1979, L. Viña [143] proposa un modèle alternatif pour décrire la variation de la bande d'énergie interdite en fonction de la température en se basant sur un modèle physique simple décrivant les modes de vibrations d'un cristal responsables de la diffusion des électrons, le modèle d'Einstein.

La prochaine section se consacrera à la revue des propriétés thermodynamiques des phonons dans le modèle d'Einstein pour permettre à un lecteur peu familier avec la

Tableau 2.I – Tableau des paramètres de Varshni pour une sélection de semi-conducteurs

	Excitations	T_V (K)	E_0 (eV)	$\alpha(10^{-4}\frac{eV}{K})$	β (K)	Θ_D (K)	Ref.
diamant	${}^*E_G(ind)$	30-600	5.4125	-1.979	-1437	2220	[34]
Si	${}^*E_G(ind)$	10-400	1.1557	7.021	1108	625	[101]
Ge	$E_G(ind)$	10-400	0.7412	4.561	210	374	[101]
	$E_G(dir)$	40-300	0.8893	6.842	398	374	[101]
	E_1	100-850	2.22	6.8	240	374	[98]
	E_2	100-850	4.46	8.3	471	374	[98]
GaAs	$E_G(dir)$	10-300	1.5216	8.871	572	344	[132]
InP	$E_G(dir)$	10-300	1.4206	4.906	327	301	[138]
InAs	$E_G(dir)$	10-300	0.4260	3.158	93	248	[41]
6H-SiC	$E_G(dir)$	10-200	3.0240	-0.306	-311	≈ 1150	[32]

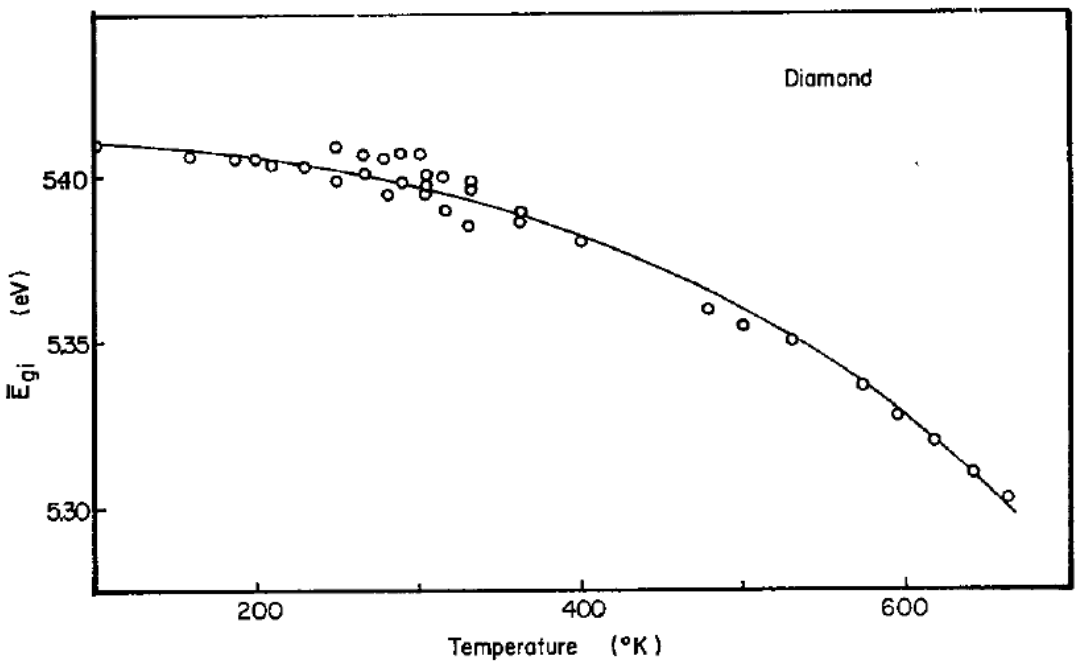

Figure 2.9 – Variation en température de la bande d'énergie du diamant. Les points sont les données expérimentales de [34] et la ligne continue est donnée par l'ajustement de l'équation de Varshni.

théorie des vibrations cristallines d'acquérir des concepts de base qui lui seront utiles dans les prochains chapitres.

2.2.2.1 Une revue des propriétés thermodynamiques des phonons d'Einstein

Considérons l'hamiltonien :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V(\vec{X}_i - \vec{X}_j), \tag{2.15}$$

décrivant un cristal formé d'atomes identiques, de masse M, situés aux positions X_i. Le premier terme décrit l'énergie cinétique des atomes alors que le deuxième décrit leur potentiel d'interaction qui est supposé attractif. On voit donc que le potentiel $V(\vec{X}_i - \vec{X}_j)$ est un potentiel à deux corps qui ne dépend que de la position relative de la paire d'atomes considérée. Dans le formalisme complet, l'interaction entre deux atomes dépendra de l'interaction coulombienne entre les noyaux, entre les électrons et entre les électrons et les noyaux. Ce genre d'interaction ne pourra pas se réduire à un potentiel à deux corps comme celui utilisé ici. L'équation aura alors une forme beaucoup plus compliquée que nous ne pourrons résoudre qu'avec des approximations, pour cela voir la section 3.1 sur l'approximation adiabatique.

Considérons aussi que les atomes sont libres de se déplacer sur une petite distance que l'on écrira :

$$\vec{X}_i = \vec{R}_i + \vec{u}_i \tag{2.16}$$

où $\vec{R}_i$ est la position de l'atome dans le réseau de Bravais et $\vec{u}_i$ est un petit déplacement par rapport à l'ordonnement cristallin. On peut donc écrire le potentiel comme une série perturbative (de Taylor) autour de l'équilibre :

$$V(\vec{X}_i - \vec{X}_j) = V_0(\vec{R}_i - \vec{R}_j) + \frac{1}{2}\sum_{a,b}(u_i^a - u_j^a)(u_i^b - u_j^b)\nabla^a\nabla^b V, \tag{2.17}$$

où les indices a et b décrivent les composantes cartésiennes des vecteurs de déplacement. L'équation précédente correspond à l'approximation harmonique puisque les

termes d'ordre supérieur $O(u^3)$ ont été négligés. L'hamiltonien prend alors la forme,

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V_0(\vec{R}_i - \vec{R}_j) + \frac{1}{4}\sum_{i\neq j}\sum_{a,b}(u_i^a - u_j^a)(u_i^b - u_j^b)\nabla^a\nabla^b V, \tag{2.18}$$

on voit que le terme V_0 ne contribue qu'une constante correspondant à l'énergie à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque les atomes sont fixes à leur position de Bravais dans le cristal. On peut réécrire le dernier terme sous la forme,

$$\frac{1}{4}\sum_{i\neq j}\sum_{a,b}\Big[(u_i^a u_i^b + u_j^a u_j^b) - (u_i^a u_j^b + u_j^a u_i^b)\Big]\nabla^a\nabla^b V. \tag{2.19}$$

Le premier terme contenu entre parenthèses dans cette expression ne dépend que des déplacements d'un seul atome et correspond donc au potentiel d'un oscillateur harmonique simple. De son côté, le deuxième terme entre parenthèses de l'expression dépend des déplacements de plusieurs atomes à la fois. Il correspond donc à un terme de couplage entre les déplacements de différents atomes. On peut donc le considérer comme un couplage entre les oscillateurs harmoniques décrits par le terme précédent.

Si on néglige le terme de couplage, on retrouve le modèle d'Einstein dans lequel les atomes oscillent indépendament avec une fréquence constante $\Omega_0 = \sqrt{\frac{\nabla\nabla V}{M}}$ dans le puits de potentiel de ses voisins. Pour écrire la fréquence de vibration d'Einstein, on a fait la supposition que le cristal était isotrope et donc que les gradients étaient tous égaux pour les différentes coordonnées cartésiennes. Ceci simplifie grandement le formalisme et n'introduit pas d'erreur conceptuelle. On conservera cette supposition pour la suite de la discussion. On obtient donc l'hamiltonien du modèle d'Einstein :

$$H_0 = \sum_i \Big[\frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2}M\Omega_0^2 u_i^2\Big], \tag{2.20}$$

qui correspond effectivement à l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique quantique. On peut utiliser cet hamiltonien comme point de départ pour un traitement de perturbation permettant de calculer la véritable relation de dispersion des vibrations du cristal. De ce cas, on insère le terme de couplage entre les oscillateurs harmoniques comme une

perturbation,

$$H_1 = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum_{a,b} u_i^a u_j^b \nabla^a \nabla^b V, \tag{2.21}$$

qui nous permettra de calculer les corrections à l'énergie propre des oscillateurs. Mais on ne s'attardera pas à cela ici, puisque tout ce qui nous intéresse est le modèle d'Einstein.

Profitons aussi de l'occasion pour introduire la seconde quantification. On utilisera les opérateurs de création et d'annihilation $B_i^\dagger$ et B_i. Pour cela, définissons les variables canoniques $\xi_i = u_i\sqrt{\frac{M\Omega_0}{\hbar}}$ et $P_{\xi_i} = \frac{p_i}{\sqrt{M\hbar\Omega_0}}$. On peut donc définir les opérateurs de création et d'annihilation par :

$$B_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_i + iP_{\xi_i}), \tag{2.22}$$

$$B_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_i - iP_{\xi_i}), \tag{2.23}$$

qui obéissent aux lois de commutation des bosons :

$$[B_i, B_j^\dagger] = \delta_{ij}, \tag{2.24}$$

$$[B_i, B_j] = [B_i^\dagger, B_j^\dagger] = 0. \tag{2.25}$$

On peut alors réécrire l'hamiltonien en utilisant les définitions précédentes :

$$H_0 = \sum_i \hbar\Omega_0 (B_i^\dagger B_i + \frac{1}{2}). \tag{2.26}$$

Cette expression élégante permet de comprendre la physique de notre système d'un seul coup d'oeil. On nomme opérateur nombre de particules, $\hat{n}_i = B_i^\dagger B_i$, l'opérateur dans le premier terme de notre hamiltonien. Cet opérateur permet de compter le nombre de « particules » présentes dans l'état de vibration de l'atome i, c'est-à-dire le nombre de quanta de vibration présent dans cet état. On nomme ces quantas de vibrations des phonons et ils correspondent, comme l'indique leurs relations de commutation, à des bosons. On comprend maintenant d'où viennent les noms des opérateurs que nous avons définis. L'opérateur de création $B_i^\dagger$ permet de créer un phonon dans le mode propre de vibration

i, c'est-à-dire l'état de vibration de l'atome i puisque chaque atome est un oscillateur harmonique non couplé. Ceci augmente l'énergie du système par $\hbar\Omega_0$ et vice versa pour l'opérateur d'annihilation.

On voit que le deuxième terme est une constante, $\frac{\hbar\Omega_0}{2}$, correspondant à l'énergie minimale de notre système, c'est-à-dire l'énergie de l'état fondamental d'un oscillateur harmonique. Puisque ce terme correspond à l'état fondamental de l'oscillateur, il ne dépend pas de la température. Donc même à température nulle, correspondant au zéro absolu, les atomes vibrent avec une énergie correspondant à la moitié des quantas de vibration. On nomme cet état de vibration le mouvement du point-zero. On a vu précédemment que ce mouvement intrinsèque des atomes peut mener à des modifications importantes des propriétés mécaniques et électroniques dans certains systèmes.

On peut aussi réécrire les déplacements atomiques en termes des opérateurs de création et d'annihilation de phonons :

$$u_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_0}}(B_i + B_i^\dagger), \tag{2.27}$$

ce qui nous permettra de réécrire H_1 en terme de quantités reliées aux nombres de phonons au lieu de déplacements aléatoires des atomes, ce qui nous sera utile dans la section 3.3.

On peut maintenant dériver les propriétés thermodynamiques des phonons d'Einstein. Utilisons l'ensemble grand canonique, pour lequel le nombre de particules et l'énergie n'ont pas besoin d'être précisés. Ceci est l'ensemble adéquat pour décrire les vibrations de notre cristal, car le nombre de phonons n'est pas une quantité conservée, on verra qu'il dépendra de la température. De plus, cet ensemble se prête bien au formalisme de la seconde quantification.

Dans l'ensemble grand canonique, toutes les quantités thermodynamiques peuvent être déduites à partir du potentiel thermodynamique :

$$\Omega(T,V,\mu) = -K_B T \ln Z_G, \tag{2.28}$$

qu'il ne faut pas confondre avec la fréquence du phonon d'Einstein Ω_0. Dans cette équation, T est la température, V est le volume, μ est le potentiel chimique, K_B la constante de Boltzmann et enfin Z_G est la grande fonction de partition :

$$Z_G = \mathrm{Tr} e^{-\beta(H-\mu\hat{n}_i)}. \tag{2.29}$$

En remplacant l'équation (2.26) dans l'expression pour le potentiel thermodynamique, on obtient :

$$\Omega(T,V,\mu) = -K_B T \ln \mathrm{Tr} e^{-\beta(\sum_i \hbar\Omega_0(\hat{n}_i+\frac{1}{2})-\mu\hat{n}_i)}. \tag{2.30}$$

Suite à quelques opérations mathématiques, on arrive au résultat :

$$\Omega(T,V,\mu) = -K_B T \ln \Pi_i \sum_{[n_i]} e^{-\beta(\hbar\Omega_0(\hat{n}_i+\frac{1}{2})-\mu\hat{n}_i)}. \tag{2.31}$$

où la somme est sur toutes les combinaisons possibles des n_i. On voit que cette somme correspond à une série géométrique infinie, qui peut s'exprimer sous la forme $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x}$. Ceci nous permet de réécrire après quelques opérations mathématiques :

$$\Omega(T,V,\mu) = -K_B T N_{atom} \ln \left[\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\Omega_0}{2}}}{1-e^{-\beta(\hbar\Omega_0-\mu)}} \right]. \tag{2.32}$$

On peut maintenant calculer le nombre moyen de phonons dans notre système, grâce à la définition, $N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}$:

$$N = < n > = \frac{N_{atom}}{e^{\beta(\hbar\Omega_0-\mu)}-1}. \tag{2.33}$$

Sans grande surprise, on découvre que le nombre moyen de phonons d'Einstein est donné par la distribution de Bose-Einstein qui détermine les propriétés statistiques d'un gaz de bosons. Une dernière simplification est possible car il n'y a pas de restriction sur le nombre de phonons pouvant exister dans un seul mode de vibration. Ainsi, pour obtenir l'état à l'équilibre, on doit minimiser l'énergie libre de Helmholtz, définie par $F(T,V,N) = \Omega + \mu N$, par rapport à N, le nombre moyen de particules à température et

volume constant. Donc,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = 0, \tag{2.34}$$

ce qui signifie que le potentiel chimique est nul pour le système des phonons d'Einstein, un résultat qui est vrai de façon plus générale pour les phonons. On peut donc réécrire le nombre moyen de phonons,

$$N = < n > = \frac{N_{atom}}{e^{\beta\hbar\Omega_0} - 1}, \tag{2.35}$$

qui ne dépend que de la température et de constantes déterminant notre système : le nombre d'atomes dans le cristal et l'énergie du mode de vibration. On peut définir la température d'Einstein, Θ_E, comme étant la température associée à l'énergie du mode de vibration $\Theta_E = \frac{\hbar\Omega_0}{K_B}$. Lorsque la température du système est inférieure à cette température, le terme exponentiel domine complètement, ce qui nous donne une occupation exponentiellement petite $< n > \approx N_{atom} e^{-\frac{\Theta_E}{T}}$. On dit alors que le mode de vibration est « gelé », c'est-à-dire qu'il n'y a pas de quantas de vibration dans le cristal.

Au contraire, lorsque la température est beaucoup plus grande que la température d'Einstein, on peut écrire l'exponentielle comme une série de Taylor, ne gardant que les deux premiers termes, $e^x = 1 + x$, pour voir que le nombre de phonons devient linéaire avec la température, $< n > \approx N_{atom} \frac{T}{\Theta_E}$. On peut voir que ce comportement ressemble beaucoup à celui observé pour la variation de la bande d'énergie interdite dans les semiconducteurs.

2.2.2.2 L'équation de Viña

Dans l'analyse de ses spectres ellipsométriques, Viña propose que la variation en température de la bande interdite puisse être décrite adéquatement par l'interaction électron-phonon au niveau du modèle d'Einstein, c'est-à-dire en considérant les atomes comme des oscillateurs isolés de fréquence constante. Il utilise donc une expression qui est proportionnelle à la distribution statistique de Bose-Einstein représentant l'émission

et l'absorption de phonons [143] :

$$\begin{aligned} E_G(T) &= E_G(\text{fixe}) - \gamma\,(n+(n-1)) \\ &= E_G(0) - \gamma\left[\text{cotanh}\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right) - 1\right] \end{aligned} \tag{2.36}$$

où γ représente le couplage entre les niveaux électroniques déterminant la bande d'énergie interdite et le phonon d'Einstein. Dans la première équation, $E_G(\text{fixe})$ représente la valeur de la bande d'énergie interdite lorsque les atomes sont fixes. Or, cette quantité ne peut pas être directement mesurée par l'expérience. On préfère donc utiliser la valeur de la bande d'énergie interdite à température nulle $E_G(0)$, qui est définie alors simplement par $E_G(0) = E_G(\text{fixe}) - \gamma$. C'est de cette substitution que provient le terme supplémentaire $-\gamma$ dans l'équation (2.36). Comme on peut le constater, ce modèle ne possède que trois paramètres, tout comme l'équation de Varshni, dont il partage la simplicité. Par contre, ce modèle possède une interprétation physique beaucoup plus claire car il trouve ses racines dans la théorie des modes de vibration des cristaux d'Einstein. Il possède le même comportement linéaire à haute température, soit :

$$\lim_{T\to\infty} E_G^{Viña}(T) = E_G(0) - \gamma\left(\frac{2T}{\Theta_E}\right) + \gamma = E_G(\text{fixe}) - \gamma\left(\frac{2T}{\Theta_E}\right), \tag{2.37}$$

où on comprend maintenant que la valeur de la bande d'énergie interdite à température nulle dans l'expression de Varshni ne correspond pas, elle non plus, à celle obtenue avec des atomes fixes dans leur site dans le réseau de Bravais. A basse température, le modèle de Viña possède un comportement très différent car cette expression donne une décroissance exponentielle, qui graphiquement ressemble à un plateau à la valeur :

$$\lim_{T\to 0} E_G^{Viña}(T) = E_G(0). \tag{2.38}$$

Cette décroissance exponentielle ne devrait pas surprendre le lecteur, puisqu'elle est complètement analogue à la décroissance exponentielle de la chaleur spécifique dans le modèle d'Einstein. En effet, dans le modèle d'Einstein, l'énergie des phonons est supposée être indépendante du vecteur d'onde $\vec{K}$, elle est donc constante. Ainsi, la décroissance

exponentielle représente la difficulté d'exciter des modes optiques possédant une énergie propre supérieure à la température ambiante.

2.2.3 Le modèle de Pässler

Dans une série d'articles parut entre les années 1997 et 2003, R. Pässler [120] utilisa des résultats expérimentaux plus précis, car plus contemporains, pour démontrer que les modèles de Varshni et Viña ne décrivaient pas de façon adéquate le comportement de la bande d'énergie interdite aux basses températures. Ceci peut être vu grâce aux données expérimentales décrivant la bande d'énergie interdite du CdTe récoltées par Laurenti [89] et représenté dans la figure 2.10. On y voit que la décroissance quadratique de Varshni surestime la valeur de la bande d'énergie interdite, quant à elle, l'équation de Viña la sous-estime avec son plateau.

Dans le cas de l'équation de Varshni, il était maintenant clair que la dépendance quadratique à basse température était erronée et, comme ce modèle n'est pas basé sur un modèle physique, on ne peut pas tirer plus de conclusions. Par contre, dans le cas du modèle de Viña, la dépendance en température provient de la distribution de Bose-Einstein décrivant la population des phonons d'Einstein. L'échec de ce modèle indique clairement que pour décrire correctement le comportement à basse température, il faut inclure une meilleure description de la relation de dispersion des phonons. Dans ses premiers articles, Pässler montre que l'on peut obtenir de bien meilleurs descriptions si on inclut deux ou trois oscillateurs de fréquences différentes [121].

Bien sûr, l'introduction d'un nombre croissant d'oscillateurs vient augmenter le nombre de paramètres empiriques dans les modèles. Ainsi, on peut toujours s'attendre à une meilleure description des résultats expérimentaux. En général, on désire minimiser le nombre de paramètres nécessaires pour décrire le comportement, tout en conservant une précision acceptable dans la représentation des données. Il faut donc justifier tout ajout de paramètres dans un modèle. Pour cela, Pässler argumente qu'un modèle empirique ne possédant que trois paramètres, comme les modèles de Varshni et Viña, ne peut pas représenter le comportement de la bande d'énergie sur toute la plage de températures. En effet, pour raccorder adéquatement les deux limites de cette variation, il faut au minimum

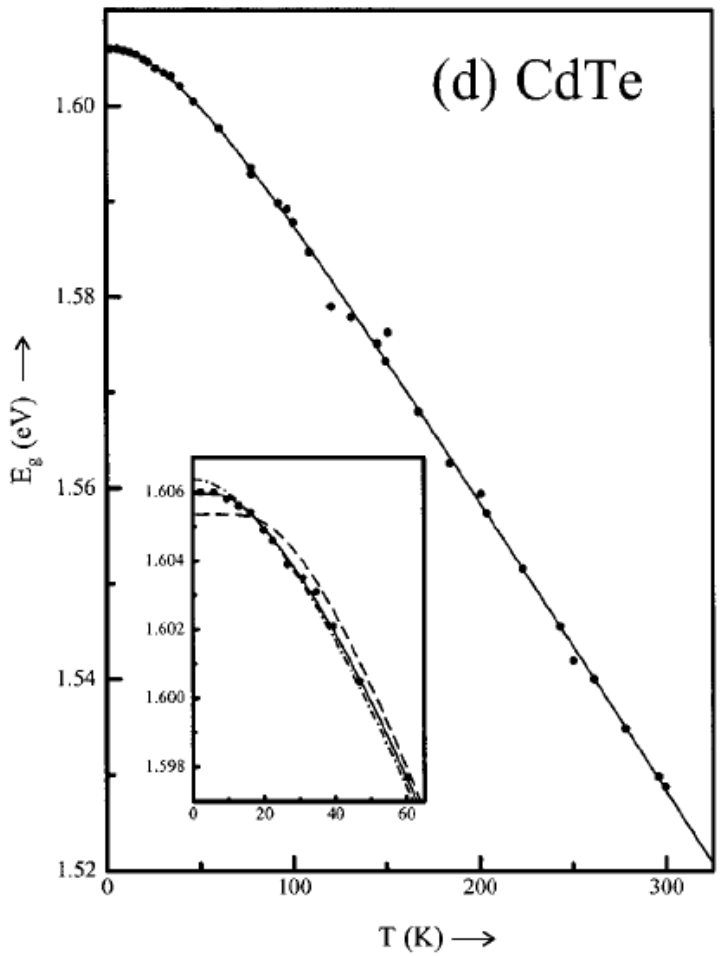

Figure 2.10 – Variation en température de la bande d'énergie interdite du CdTe. Le trait plein représente un modèle utilisant deux oscillateurs d'Einstein, le trait tireté représente les résultats du modèle de Viña et le trait pointillé représente les résultats du modèle de Varshni. Cette figure est tirée de la référence [89].

quatre paramètres. Les deux limites que nous cherchons à décrire sont :

$$E_G(T \to \infty) \to E_G(\text{fixe}) - \alpha\, T, \tag{2.39}$$

et

$$E_G(T \to 0) \to E_G(0) - E_G^{[p]}(0) T^p, \tag{2.40}$$

où $E_G(\text{fixe})$ représente la valeur de la bande d'énergie lorsque les atomes sont fixes, α est la pente de la section linéaire à haute température, $E_G(0)$ est la valeur de la bande d'énergie interdite à température nulle, ce qui signifie qu'elle incorpore la correction provenant du mouvement point-zéro, et $E_G^{[p]}(0)$ est la dérivée p-ième de la bande d'énergie interdite à température nulle. Pässler conclut donc qu'il faut, au minimum, un modèle avec quatre paramètres empiriques car la limite à basse température nécessite peut-être une expression polynômiale avec plus de termes.

Pour construire un tel modèle, il décide d'utiliser la théorie complète de la variation de la bande d'énergie interdite en température exposée à la section 3.3.3.De façon générale, on peut écrire la dépendance due à l'interaction électron-phonon sous la forme :

$$E_G(T) = E_G(\text{fixe}) + \int d\varepsilon\; g^2 F(\varepsilon) \left[n(\varepsilon) + \frac{1}{2} \right]. \tag{2.41}$$

où $g^2F(\varepsilon)$ est la fonction spectrale de l'interaction électron-phonon. Elle correspond à la densité d'état des phonons $F(\varepsilon)$ renormalisée par l'interaction électron-phonon pour chaque phonon g^2. La fonction spectrale véritable a un comportement assez complexe à calculer, nécessitant de considérer le couplage avec tous les phonons dans la zone de Brillouin. Si l'on compare avec le modèle de Viña, ceci correspond à déterminer une constante décrivant l'interaction électron-phonon γ pour une infinité de phonons, ou à tout le moins plusieurs phonons dominants les corrections thermiques. Bien sûr, cet exercice ne se prête pas bien pour l'extraction de la physique à partir des données expérimentales.

Pour construire un modèle simple, il faut utiliser des quantités globales de la fonction spectrale qui peuvent être bien décrites par les données expérimentales. On re-

marque premièrement que la pente du comportement linéaire à grande température α est déterminée par le premier terme de la série de Laurent de la cotangente hyperbolique $\coth(z) = \frac{1}{z} + \frac{z}{3} + \ldots$ et donc :

$$\alpha = K_B \int d\varepsilon \, \frac{g^2 F(\varepsilon)}{\varepsilon}. \tag{2.42}$$

De même, la correction apportée par le mouvement du point-zero des atomes est exprimée simplement par :

$$\gamma = \frac{1}{2} \int d\varepsilon \, g^2 F(\varepsilon), \tag{2.43}$$

bien que celle-ci ne soit pas facile à déterminer expérimentalement puisque l'on ne peut pas supprimer ce mouvement. Il ne forme donc pas un bon paramètre à utiliser. On préférera utiliser la valeur de la bande d'énergie interdite à température nulle, $E_G(0)$. Par contre, γ peut servir à déterminer la température, Θ_P, à partir de laquelle le comportement linéaire commence. En effet, grâce à la Figure 2.11, on peut se convaincre que cette température est déterminée par :

$$\Theta_P = \frac{\gamma}{\alpha} = \frac{1}{2\alpha} \int d\varepsilon \, g^2 F(\varepsilon). \tag{2.44}$$

De même, tous les modèles empiriques précédents incorporaient un paramètre de ce genre, qu'ils essaient d'associer à une température moyenne des phonons décrivant leur système. On voit maintenant que c'est essentiellement le cas, mais qu'il ne faut pas seulement utiliser la densité d'état des phonons pour faire la moyenne, mais plutôt la fonction spectrale de l'interaction électron-phonon.

Nous avons maintenant déjà défini trois paramètres que nous voulons incorporer dans notre modèle empirique : $E_G(0)$, α et Θ_P. Chacun de ces paramètres est indépendant puisqu'ils correspondent soit à des moments différents de la fonction spectrale soit il incorpore la valeur de la bande d'énergie interdite associée à des atomes fixes. Le quatrième paramètre provient de la forme choisie pour la fonction spectrale elle-même. Pour son modèle, Pässler propose une fonction spectrale de type polynomiale jusqu'à

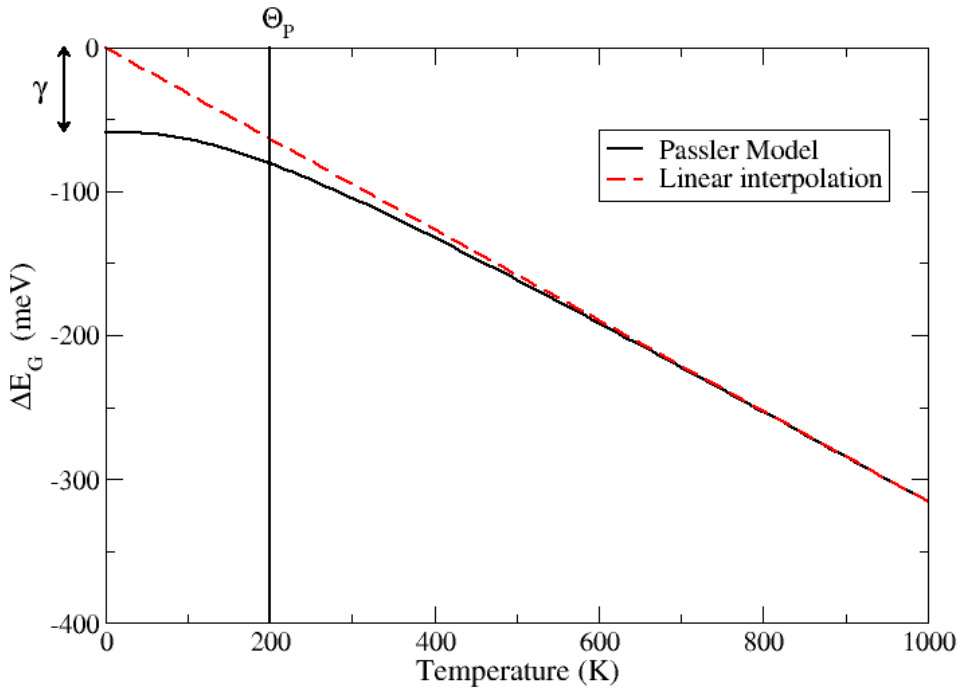

Figure 2.11 – Variation en température de la bande d'énergie interdite indirecte du silicium modelée par le modèle de Pässler. Le trait pointillé représente une extrapolation du régime linéaire, avec pente α, aux basses températures. L'écart, γ, obtenu à température nulle correspond à la correction induite par le mouvement du point-zéro. La température, $\Theta_P = \frac{\gamma}{\alpha}$, correspond à la température où la contribution du régime linéaire est égale à celle provenant du mouvement point-zéro.

une énergie de coupure ε_{cut} où elle devient nulle :

$$g^2 f(\varepsilon) = \begin{cases} C\varepsilon^{\nu} & \text{si } \varepsilon \leq \varepsilon_{cut} \\ 0 & \text{si } \varepsilon > \varepsilon_{cut} \end{cases} \tag{2.45}$$

où l'exposant ν formera notre quatrième paramètre. Les constantes ε_{cut} et C sont déterminées complètement par les paramètres définis précedemment, ce qui peut être vu si on remplace l'équation 2.45 dans les équations 2.42 et 2.44. On obtient alors :

$$C = \nu \frac{\alpha}{K_B \varepsilon_{cut}^{\nu}}, \tag{2.46}$$

et

$$\varepsilon_{cut} = \frac{\nu+1}{\nu} K_B \Theta_P. \tag{2.47}$$

En remplaçant ces expressions dans l'équation pour la bande d'énergie interdite en température, l'intégration n'est pas triviale et nécessite un traitement spécial [120], on obtient l'équation de Pässler :

$$E_G(T) = E_G(0) - \alpha\Theta_P \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{T}{\Theta_P}\right)^p} - 1 \right] \tag{2.48}$$

où $p = \nu + 1$ sera effectivement notre quatrième paramètre pour ajuster le modèle sur les données expérimentales. Les deux limites de ce modèle sont les suivantes :

$$\lim_{T\to\infty} \quad E_G^{\text{Pässler}}(T) = E_G(0) - \alpha\Theta_P \left(\frac{T}{\Theta_P}\right) + \alpha\Theta_P = E_G(\text{fixe}) - \alpha\, T, \tag{2.49}$$

$$\lim_{T\to 0} \quad E_G^{\text{Pässler}}(T) = E_G(0) - \frac{\alpha\Theta_P}{p} \left(\frac{T}{\Theta_P}\right)^p. \tag{2.50}$$

Donc, on retrouve exactement la même dépendance à haute température que pour le modèle de Viña. Ceci n'est pas un hasard, la relation linéaire à haute température provient de la limite de la distribution de Bose-Einstein qui fut utilisée dans les deux modèles. La différence majeure entre ces deux modèles se situe aux basses températures. Dans le modèle de Viña, on ne considère que des modes optiques (possédant une énergie finie

et constante) qui acquièrent un facteur statistique exponentiellement petit à ces températures. Dans le cas du modèle de Pässler, la supposition d'une fonction spectrale polynomiale revient à incorporer l'existence de modes acoustiques avec des constantes d'interaction électron-phonon approximés. Ces modes acoustiques possèdent une gamme d'énergie continue qui varie de zéro jusqu'à l'énergie de coupure. Ils peuvent donc être excités même aux très basses températures ce qui élimine la décroissance exponentielle.

Dans le modèle de Pässler, il est important de remarquer que le comportement à basses températures devient polynomial dont le degré est un des paramètres ajustables. L'ajustement du paramètre p sur plusieurs semi-conducteurs donnent une gamme de valeur allant de 2 à 3.3 (les barres d'erreur ne sont pas spécifiées dans ces articles [120, 122, 123]) comme on peut le voir dans le tableau 2.II. Le paramètre ainsi trouvé est toujours inferieur à la valeur attendue par le modèle complet, soit $p = 4$ comme le démontre Cardona [28], ce qui est une conséquence de la forme polynômiale choisie par Pässler. Puisqu'il n'incorpore qu'un seul exposant, celui-ci doit correspondre à une moyenne sur tous les modes phononiques, partant des modes optiques décrits par une constante jusqu'aux modes acoustiques avec de grandes longueurs d'onde qui dominent la dépendance en température aux basses températures.

2.3 Conclusion de la discussion des méthodes expérimentales

L'étude des spectres optiques des semi-conducteurs est un domaine ayant attiré une grande attention de la communauté scientifique, car elle permet une caractérisation microscopiques de ces matériaux. Quotidiennement, ces techniques sont utilisées pour vérifier la pureté et la qualité d'échantillons destinés à l'industrie de l'électronique ou à la recherche. Il est donc important de comprendre les origines microscopiques des phénomènes responsables des variations de ces spectres dans des échantillons imparfaits soumis à des conditions réelles. Parmi celles-ci, les effets de la température et des défauts isotopiques sont parmis les propriétés les plus difficiles à simuler bien qu'elles soient omniprésentes dans toutes les mesures.

Plusieurs modèles empiriques, possédant tous une dépendance à basse température

Tableau 2.II – Tableau des paramètres du modèle de Pässler pour plusieurs semi-conducteurs. Le paramètre T_V représente la gamme de température étudiée, $E_G(0)$ est la valeur de la bande d'énergie à température nulle, p est le paramètre de Pässler, α est la pente de la section linéaire à haute température, Θ_P est la température à laquelle la variation commence à devenir linéaire et Θ_D est la température de Debye.

	T_V (K)	$E_G(0)$ eV	p	α ($\frac{meV}{K}$)	$2\theta_P$ (K)	θ_D (K)	Ref.
diamant	103 - 660	5.49	3.3	0.50	1067	1860	[34]
15R SiC	6 - 645	2.986 + E_x	3.08	0.417	669	1200	[33, 116]
Si	2 - 415	1.170	2.33	0.318	406	625	[19, 99]
Ge	4 - 416	0.744	2.38	0.407	230	374	[100]
AlN	4 - 298	6.20	3.0	0.83	575	950	[22]
AlP	8 - 302	2.49 + E_x	2.5	0.35	130	588	[108]
AlAs	4 - 287	2.229 + E_x	2.32	0.362	218	417	[109]
AlSb	4 - 298	1.686	1.90	0.343	226	380	[2]
GaN	2 - 1067	3.47	2.62	0.599	504	870	[73]
GaP	4 - 680	2.339	2.09	0.480	358	500	[39, 97]
GaAs	2 - 673	1.519	2.44	0.472	230	360	[64, 115]
GaSb	9 - 300	0.811	2.57	0.375	176	266	[59]
InN	4 - 300	1.994	2.9	0.21	453	700	[67]
InP	4 - 873	1.424	2.51	0.391	243	420	[69, 117]
InAs	10 - 300	0.414	2.10	0.281	143	262	[54]
InSb	10 - 550	0.234	2.68	0.250	136	205	[54, 94]
ZnS	2 - 541	3.841	2.76	0.532	240	440	[123]
ZnSe	4 - 500	2.825	2.67	0.490	190	340	[122, 123]
ZnTe	2 - 291	2.394	2.71	0.454	145	260	[123]
CdS	2 - 289	2.583	2.47	0.402	147	280	[126, 133] [6, 88]
CdSe	15 - 550	1.846	2.58	0.405	168	300	[95]
CdTe	2 - 300	1.606	1.97	0.310	108	160	[89]

différente, furent formulés pour paramétrer les résultats expérimentaux de la variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs. Parmi ceux-ci, citons le modèle de Varshni, le modèle le plus utilisé pour représenter les résultats expérimentaux, qui postule une dépendance en T^2 en se basant sur des études théoriques erronées et le modèle de Pässler qui utilise un paramètre variant selon la nature du semi-conducteur pour déterminer cette dépendance.

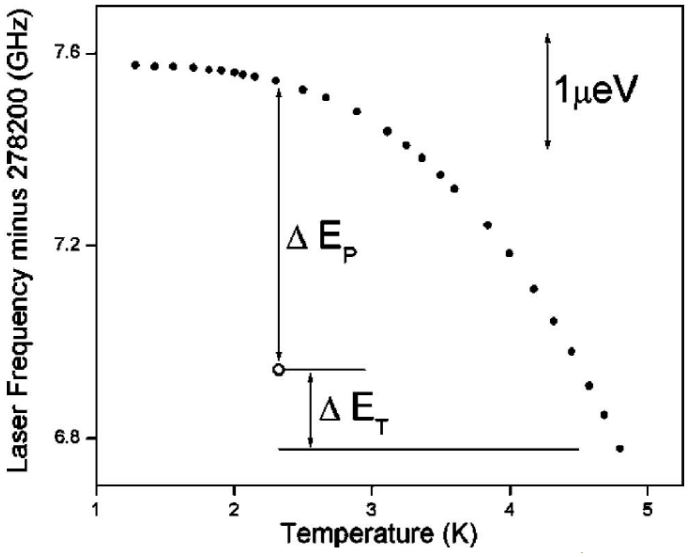

Figure 2.12 – Variation en température de la fréquence de photoluminescence des excitons liés à des atomes de Bore dans un cristal de ^{28}Si ultra-pure. Cette figure est tirée de [28].

Les études théoriques modernes, basées sur la théorie de Allen-Heine-Cardona ou la DFPT, sont toutefois catégoriques, cette dépendance devrait être donnée par T^4 et elle devrait être universelle, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas de la nature du semi-conducteur. Malheureusement, la précision des mesures expérimentales était limitée par la largeur spectrale des différents pics présente dans la fonction diélectrique et elle était insuffisante pour permettre d'identifier précisément le comportement observé. Cette largeur était surtout causée par le désordre isotopique, la présence de défaut ou le temps de vie trop court des états observés.

Il fallut attendre 2004 pour que l'équipe de Cardona [28], qui est à l'origine de l'iden-

tification théorique correcte, démontre ce comportement dans un échantillon de silicium possédant une pureté isotopique de 99.94 %. Une étude précédente avait montré que les pics de photoluminescence associés à des transitions provenant d'excitons liés à des défauts de phosphore ou de bore étaient extrêmement étroits. Ces pics pouvaient donc être utilisés pour déterminer avec une grande précision les corrections induites à des température cryogéniques, de l'ordre du kelvin. Ces résultats ont été reproduits dans la figure 2.12.

La correspondance avec les prédictions théoriques peut être rendue extrêmement claire en retraçant la figure précédente en utilisant des échelles logarithmiques. Ceci fut réalisé dans la figure 2.13. On peut y voir que la dépendance à basse température du silicium correspond bien à $T^{4\pm0.2}$. Ces résultats furent les premiers à démontrer sans ambiguité le comportement prédit par les simulations théoriques modernes. Ce résultat

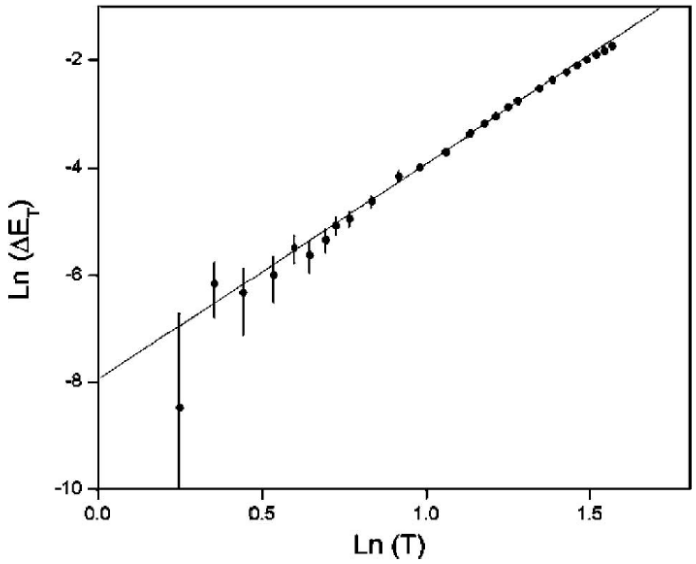

Figure 2.13 – Le logarithme de la variation en température de la composante provenant de la population des phonons pour le ^{28}Si ultra-pure. On voit que la courbe est linéaire possède une pente de 4 à petite température. Cette figure est tirée de [28].

était donc très important puisqu'il venait établir la validité de la théorie de Allen-Heine-Cardona. Le prochain chapitre sera consacré à l'analyse détaillée de cette théorie en portant une attention particulière aux approximations nécessaires pour sa démonstration.

CHAPITRE 3

COMPRÉHENSION THÉORIQUE DES CORRECTIONS THERMIQUES AUX PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SEMICONDUCTEURS

Les spectres optiques des semi-conducteurs peuvent être interprétés comme provenant de transitions électroniques entre des niveaux à un corps. Cette interprétation est assez grossière, puisqu'elle néglige les effets à plusieurs corps donnant lieu à la création d'excitons, qui peuvent être déterminants dans certains systèmes. Par contre, elle permet une compréhension simple des processus d'interactions lumière-matière à l'oeuvre dans les semi-conducteurs. Pour le restant de cette thèse, on va considérer que les spectres optiques sont complètement déterminés par ce genre de transition. Ainsi, on pourra discuter directement des effets de la température sur les bandes d'énergies électroniques. Les changements engendrés seront alors directement visibles dans les spectres optiques. Par exemple, le seuil d'absorption associé aux transitions entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction évoluera en température conformément à l'évolution en température de la différence des énergies propres de ces bandes.

La présence d'excitons n'est pas problématique. De façon générale, l'énergie de liaison excitonique ne varie presque pas avec la température, car la variation de la bande d'énergie interdite est insuffisante pour changer de façon appréciable la constante diélectrique du cristal. Ainsi, la variation en température des pics excitoniques provient presque exclusivement de la variation des bandes électroniques impliquées dans ces transitions. Les effets à plusieurs corps deviendront surtout importants pour les études ab initio où la renormalisation induite par les effets à plusieurs corps peut mener à de grands changements dans les énergies propres électroniques elles-mêmes pour les systèmes fortement corrélés. Par contre, la méthode élaborée dans ce chapitre peut être utilisée avec les valeurs propres corrigées par les effets à plusieurs corps. Ainsi, il n'y a aucune difficulté conceptuelle associée à l'inclusion de ces effets à plusieurs corps dans le calcul de la variation en température des spectres optiques des semi-conducteurs.

Considérons un système comportant N_N noyaux et N_e électrons. Le ième noyau pos-

sède une masse M_i, une charge Z_i et sa position est donnée par la coordonnée R_i. De son côté, le ième électron est décrit par la coordonnée r_i. On pose : $\hbar = m_e = Z_e = 1$. La physique de ce système peut être décrite complètement par l'hamiltonien suivant :

$$\begin{aligned} H = \quad & \sum_{i=1}^{N_N} -\frac{1}{2M_i}\nabla_{R_i}^2 + \sum_{1\leq i\leq j\leq N_N} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \\ + \quad & \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 + \sum_{1\leq i\leq j\leq N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ - \quad & \sum_{ij}^{N_e,N_N} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|}. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Tous les termes ne comportant que des quantités reliées aux noyaux ont été regroupés sur la première ligne et correspondent respectivement à l'énergie cinétique des noyaux, T_N, et l'interaction coulombienne internoyaux, U_N. De même, la deuxième ligne ne regroupe que les termes ne comportant que des quantités reliées aux électrons et correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons, T_e, et l'intéraction coulombienne entre les électrons, U_{ee}. Enfin, sur la dernière ligne on retrouve l'interaction coulombienne entre les noyaux et les électrons, $V(R,r)$.

En principe, pour déterminer toutes les propriétés de ce système, il faut résoudre l'équation de Schrödinger pour obtenir la fonction d'onde du système $\Psi(R,r)$ qui est une fonction des N_N coordonnées des noyaux représentées par la variable R et des N_e coordonnées des électrons représentées par la variable r. L'équation de Schrödinger indépendante du temps est donnée par :

$$H\Psi_\alpha(R,r) = E\Psi_\alpha(R,r). \tag{3.2}$$

On trouvera alors des états propres $\Psi_\alpha(R,r)$ qui permettront de décrire toutes les quantités physiques des diverses configurations de notre système. Il faut aussi remarquer que l'énergie propre E correspond à l'énergie totale du système dans la configuration de cet état propre, c'est-à-dire à la fois l'énergie totale électronique et l'énergie totale des noyaux qui, à ce stade, ne peuvent pas être découplées. L'équation (3.2) ne peut pas être

résolue directement en utilisant l'hamiltonien de l'équation (3.1), car celui-ci est trop complexe. Le nombre de coordonnées de la fonction d'onde est énorme ($3 * N_N * 3 * N_e$) et une description complète de la fonction d'onde dépasse donc largement les ressources numériques accessibles. La fonction d'onde $\Psi_\alpha(R, r)$ contient beaucoup trop d'information sur le système quantique, des informations qui ne sont pas reliées aux propriétés qui nous intéressent. Il est nécessaire de formuler une approximation qui permettra de réduire considérablement la complexité de nos équations, tout en contrôlant l'erreur que l'on introduit sur les quantités physiques qui nous intéressent.

3.1 L'approximation adiabatique

L'équation (3.1) démontre que le potentiel attractif responsable de la cohésion de notre système a son origine dans l'interaction coulombienne entre les noyaux et les électrons. On ne peut réduire ce potentiel à un potentiel à deux corps, comme on l'a fait dans la section 2.2.2.1. Lorsque les noyaux se déplacent, tous les électrons sont libres de se réarranger faisant ainsi varier le potentiel de façon complexe. En principe, l'énergie peut être transférée librement entre les degrés de liberté des noyaux et ceux des électrons. En fait, on ne peut pas véritablement différencier les degrés de liberté et les associer aux noyaux et aux électrons. Ils sont inévitablement couplés. On ne peut discuter que des états propres de l'hamiltonien (3.1) et de ses énergies propres, qui ne peuvent pas être divisées en énergies électroniques et des noyaux.

Pour se donner une interprétation physique de la situation, imaginons que l'on dégèle progressivement les degrés de liberté des noyaux et ceux-ci commencent à osciller autour de leurs positions d'équilibre. On peut imaginer que la densité électronique répondra aux changements du potentiel engendrés par le déplacement des noyaux. Ainsi, tout au long du déplacement des noyaux, la densité électronique va changer tout comme les flaques d'eau sur un paysage qui change subitement de forme. Si les changements sont assez énergétiques, les électrons pourront quitter leur état d'équilibre et adopter instantanément des configurations possédant des excitations électroniques. L'énergie du système changera alors dramatiquement. Cette excitation induira un changement dans le

potentiel effectif ressenti par les noyaux, modifiant ainsi leurs mouvements. Ce va-et-vient entre les degrés de liberté électroniques et des noyaux est à l'origine de la difficulté du problème.

En 1924, Born et Oppenheimer ont formulé une approximation qui permet de découpler les degrés de liberté des électrons et ceux des noyaux. Pour cela, ils ont commencé par noter que la masse des électrons est environ trois ordres de grandeur plus petite que la masse des noyaux $M_i/m_e \approx 1800$. Ainsi, on peut considérer que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, de telle sorte qu'à chaque instant les noyaux semblent figés pour les électrons. Ils peuvent ainsi toujours relaxer à l'état d'équilibre de la configuration atomique instantanée. En d'autres termes, on peut imaginer que les électrons demeurent toujours dans leur état d'équilibre tout au long du mouvement des noyaux. On néglige donc les excitations électroniques engendrées par le changement du potentiel des noyaux. Ceci permettra de découpler l'équation (3.2) en deux équations, l'une pour des électrons dans un potentiel donné par des noyaux fixes et l'autre pour des noyaux ressentant un potentiel fixé par la densité électronique.

3.1.1 Séparation des degrés de liberté atomique et électronique

Commençons par réécrire l'équation (3.1) sous la forme d'un développement en série :

$$H = H_0(r,R) + \sum_{i=1}^{N_N} -\frac{1}{2M_i}\nabla^2_{R_i}, \tag{3.3}$$

où l'hamiltonien non perturbé comprend tous les termes sauf l'énergie cinétique des noyaux, T_N. Cet hamiltonien ne dépend pas des dérivées des positions atomiques, ce qui signifie que l'on peut simplement utiliser les coordonnées atomiques comme des paramètres fixes dans le calcul de ses états propres :

$$H_0(r,R)\phi_n(r,R) = E_n(R)\phi_n(r,R). \tag{3.4}$$

Cette équation correspond à la majorité des simulations numériques réalisées en physique de la matière condensée. On détermine les états électroniques et toutes les pro-

priétés de la matière en négligeant le mouvement des ions, sauf bien sûr les propriétés dynamiques du réseau. Il est important de se souvenir que les états propres électroniques, que nous trouverons dans ce cas, dépendent des positions atomiques choisies. Il est alors crucial de s'assurer qu'ils correspondent bien à un état réel du système. Dans la majorité des simulations, on fixe les positions atomiques à des valeurs déterminées par des montages expérimentaux, par exemple la diffraction de rayons X. Dans ce cas, on choisit bien entendu l'état fondamental correspondant à tous les atomes fixés à leurs sites dans le réseau de Bravais. Par contre, il existe des méthodes numériques permettant de trouver des configurations stables, c'est-à-dire des configurations ne possédant aucune force sur les noyaux.

On peut donc écrire la véritable fonction d'onde associée à H comme une combinaison linéaire de ces fonctions d'onde électroniques de l'hamiltonien non perturbé :

$$\Psi_\alpha(r,R) = \sum_n \chi_{\alpha,n}(R)\phi_n(r,R). \tag{3.5}$$

Le coefficient $\chi_{\alpha,n}(R)$ correspond à une fonction d'onde atomique associée à un état électronique n. Cette fonction d'onde atomique donne la position des atomes et donc elle détermine les déplacements associés aux modes de vibration du système. En remplaçant ce résultat dans l'équation (3.2) et en incorporant aussi l'équation (3.3), on trouve :

$$\Big[H_0(r,R) + \sum_{i=1}^{N_N} -\frac{1}{2M_i}\nabla^2_{R_i}\Big] \sum_n \chi_{\alpha,n}(R)\phi_n(r,R) = E_\alpha \sum_n \chi_{\alpha,n}(R)\phi_n(r,R). \tag{3.6}$$

En utilisant l'équation (3.4), la commutation de H_0 avec toutes fonctions ne dépendant pas des coordonnées électroniques, ensuite en multipliant par ϕ^*_m et en intégrant sur les coordonnées électroniques, on obtient :

$$\sum_n \int \phi^*_m(r,R) \sum_{i=1}^{N_N} -\frac{1}{2M_i}\nabla^2_{R_i}\big(\chi_{\alpha,n}(R)\phi_n(r,R)\big)dr + E_m\chi_{\alpha,m}(R) = E_\alpha\chi_{\alpha,m}(R). \tag{3.7}$$

Notons que l'intégrale est réalisée sur l'ensemble des coordonnées électroniques $r = \{r_1, r_2, \dots\ r_{N_{el}}\}$, bien qu'elle soit notée comme une intégrale simple pour simplifier les

équations.

On va maintenant simplifier le premier terme qui contient toujours les fonctions d'onde électroniques. Pour cela, on utilise les identités $\nabla^2 g = \nabla \cdot (\nabla g)$ et $\nabla \cdot (f\vec{A}) = f(\nabla \cdot \vec{A}) + (\nabla f) \cdot \vec{A}$ pour obtenir :

$$\begin{aligned}\int \phi_m^*(r,R) \quad \sum_{i=1}^{N_N} \quad & -\frac{1}{2M_i}\nabla_{R_i}^2\big(\chi_{\alpha,n}(R)\phi_n(r,R)\big)dr = \sum_{i=1}^{N_N}\frac{1}{2M_i}\int dr\Big[\phi_m^*\phi_n(i\nabla_{R_i}\cdot i\nabla_{R_i}\chi_{n,\alpha}) \\ & + \quad \phi_m^*(i\nabla_{R_i}\phi_n \cdot i\nabla_{R_i}\chi_{n,\alpha}) + \chi_{n,\alpha}\phi_m^*(i\nabla_{R_i}\cdot i\nabla_{R_i}\phi_n) \\ & + \quad \phi_m^*(i\nabla_{R_i}\chi_{n,\alpha}\cdot i\nabla_{R_i}\phi_n)\Big]. \end{aligned} \tag{3.8}$$

Pour simplifier la notation, on définit alors les éléments de matrices :

$$A_{mn}^i = \int \phi_m^*(r,R) i\nabla_{R_i}\phi_n(r,R)dr, \tag{3.9}$$

$$B_{mn}^i = \int \phi_m^*(r,R) i\nabla_{R_i}\cdot i\nabla_{R_i}\phi_n(r,R)dr, \tag{3.10}$$

et

$$C_{mn}^i = 2A_{mn}^i \cdot i\nabla_{R_i} + B_{mn}^i \tag{3.11}$$

où A_{mn}^i est une quantité vectorielle, B_{mn}^i et C_{mn}^i sont des scalaires.On peut alors réécrire l'équation (3.8) beaucoup plus simplement :

$$\int \phi_m^*(r,R)\sum_{i=1}^{N_N} -\frac{1}{2M_i}\nabla_{R_i}^2\big(\chi_{\alpha,n}(R)\phi_n(r,R)\big)dr = \sum_{i=1}^{N_N}\frac{1}{2M_i}\Big[\delta_{mn}(i\nabla_{R_i}\cdot i\nabla_{R_i}) + C_{mn}^i(R)\Big]\chi_{n,\alpha}. \tag{3.12}$$

On remplace maintenant ce résultat dans l'équation (3.7) pour obtenir une équation incluant seulement les fonctions d'onde des noyaux :

$$\Big[\sum_{i=1}^{N_N}\frac{1}{2M_i}(-\nabla_{R_i}^2 + C_{mm}^i) + E_m(R) - E_\alpha\Big]\chi_{m,\alpha}(R) = -\sum_{n\neq m}\Big(\sum_{i=1}^{N_N}\frac{1}{2M_i}C_{mn}^i\Big)\chi_{n,\alpha}(R). \tag{3.13}$$

En effet, le premier terme correspond à l'opérateur d'énergie cinétique opérant sur les fonctions d'onde des noyaux, le deuxième terme dépend des fonctions électroniques par

les C^i_{mm} et ressemble à un potentiel semilocal car tous les états m sont impliqués, enfin le troisième terme correspond à un potentiel local provenant des énergies propres électroniques $E_m(R)$, que l'on nommera dans ce contexte le potentiel effectif interatomique. L'interaction entre plusieurs fonctions d'onde électroniques provient du terme de droite. Il représente le couplage entre l'occupation des niveaux électroniques et les modes de vibrations du système. Ainsi, les éléments non diagonaux de C^i_{mn} correspondent à l'interaction électron-phonon.

L'équation (3.13) est exacte, nous avons simplement réexprimé l'interaction entre les noyaux et les électrons sur une base d'états correspondant à des états électroniques déterminés pour une configuration fixe des atomes. Une procédure valide, car ces états électroniques forment une base complète d'états pour notre système. Nous n'avons donc jusqu'à maintenant pas diminué la complexité de nos équations, elle est simplement dissimulée dans les éléments de matrices C^i_{mn} qui couplent la position des noyaux avec les états électroniques, c'est-à-dire qui couplent l'équation (3.13) avec l'équation (3.4). Il faut donc résoudre de façon autocohérente ces deux équations.

Le terme de droite de l'équation (3.13) possède la masse des noyaux au dénominateur. On insère donc une masse atomique standard M_0, qui nous servira de paramètre de perturbation :

$$\Big[\sum_{i=1}^{N_N}\frac{1}{2M_i}(-\nabla^2_{R_i}+C^i_{mm})+E_m-E_\alpha\Big]\chi_{m,\alpha}(R)=-\frac{1}{M_0}\sum_{n\neq m}\Big(\sum_{i=1}^{N_N}\frac{M_0}{2M_i}C^i_{mn}\Big)\chi_{n,\alpha}(R). \quad (3.14)$$

En inspectant cette dernière expression, on remarque que le potentiel effectif interatomique $E_m(R)$ est beaucoup plus grand que le terme de droite. En effet, selon l'équation (3.4), il correspond aux énergies propres des états électroniques et il est donc proportionnel à $1/M_e$, ce qui est environ 2000 fois plus grand que $1/M_0$. Ainsi, on peut traiter le terme de droite comme une perturbation et on le nommera le terme de couplage non adiabatique. L'équation non perturbée, qui néglige le terme de droite, ne permet pas aux électrons de changer d'état lorsque les noyaux se déplacent. Les fonctions d'ondes électroniques $\phi_m(r,R)$ et l'énergie propre $E_m(R)$ de l'état m sont modifiées par le mouvement des noyaux, mais les électrons ne changent pas d'état et aucune énergie n'est transférée

entre les degrés de liberté décrits par l'équation pour les coordonnées des noyaux R et les excitations électroniques, qui se produisent lorsqu'un électron passe d'un état m vers un état n. On a alors la fonction d'onde adiabatique :

$$\Psi_{\alpha}^{ad}(r,R) = \chi_{m,\mu_\alpha}^{ad}(R)\phi_m(r,R), \tag{3.15}$$

avec μ_α décrivant la position des noyaux dans la configuration α. Nous pouvons réécrire l'équation (3.14) qui donne le mouvement atomique pour chaque état électronique :

$$H_m^{ad}(R)\chi_{m,\alpha}^{ad}(R) - E_{m,\alpha}^{ad}\chi_{m,\alpha}^{ad}(R) = 0, \tag{3.16}$$

où l'hamiltonien adiabatique est donné par :

$$H_m^{ad}(R) = \sum_{i=1}^{N_N} \frac{1}{2M_i}(-\nabla_{R_i}^2 + C_{mm}^i) + E_m(R). \tag{3.17}$$

Les équations (3.4), (3.15), (3.16) et (3.17) décrivent l'approximation adiabatique. On voit que le système électronique ne possède pas de transition possible lorsque les coordonnées nucléaires R évoluent. Il se transforme de façon continue, c'est-à-dire de façon adiabatique puisque aucune contribution $n \neq m$ n'existe. L'équation (3.16) nous révèle la puissance de l'approximation adiabatique, puisqu'elle nous montre que la séparation de la fonction d'onde, permet de traiter les positions de noyaux, R, comme des paramètres dans le calcul des fonctions d'onde électroniques et dans le calcul des déplacements atomiques.

On peut résoudre le problème des mouvements atomiques en utilisant l'équation (3.16), où l'on ne doit calculer qu'un potentiel effectif interatomique donné par $U(R) = \sum_{i=1}^{N_N} \frac{1}{2M_i} C_{mm}^i + E_m(R)$.

3.1.2 Validité de l'approximation adiabatique

On peut maintenant évaluer la validité de l'approximation adiabatique en utilisant la théorie des perturbations. On peut écrire la fonction d'onde des noyaux comme un

développement en série, jusqu'au premier ordre :

$$\chi_{m,\alpha}(R) = \delta_{m,m_\alpha}\chi^{ad}_{m,\mu_\alpha}(R) + \sum_u d^{u(1)}_{m,\alpha}\chi^{ad}_{m,u}(R), \tag{3.18}$$

où,

$$d^{u(1)}_{m,\alpha} = \frac{1}{M_0}\sum_v \Big[\sum_{i=1}^{N_N}\frac{M_0}{2M_i}\frac{\langle \chi^{ad}_{nv}|C^i_{nm_\alpha}|\chi^{ad}_{m_\alpha\mu_\alpha}\rangle}{E^{ad}_{n,v} - E^{ad}_{m_\alpha,\mu_\alpha}}\Big]. \tag{3.19}$$

Il faut remarquer que le paramètre de perturbation $1/M_0$ est multiplié par l'inverse de la différence des valeurs propres adiabatiques. Ceci nous permet de mieux discerner les limites de le développement en perturbation. Si les valeurs propres adiabatiques, qui correspondent à l'énergie totale de différentes configurations, peuvent être proches l'une de l'autre comparativement à $\frac{C^i_{nm\alpha}}{M_0}$, il y aura une résonance, on ne pourra pas traiter le deuxième terme de droite de l'équation (3.18) comme une perturbation et notre approximation ne sera pas valide. Le cas le plus intéressant de violation du caractère adiabatique est celui des métaux. Les électrons situés proches de l'énergie de Fermi peuvent être excités par des quantités arbitrairement petites d'énergies, ce qui signifie que l'approximation adiabatique ne peut être rigoureusement justifiée dans ce cas [148]. Malgré cela, l'approximation adiabatique donnera des résultats acceptables pour les métaux [15]. Ceci est le résultat du théorème de Migdal [107]. On se restreindra tout de même aux semi-conducteurs qui possèdent une bande d'énergie interdite empêchant ce genre de petites excitations.

On peut maintenant s'intéresser à l'erreur engendrée dans l'énergie totale par l'approximation adiabatique. La plupart des quantités physiques du système correspondent à des dérivées/différences de l'énergie totale du système, ce qui signifie que si l'on trouve une expression pour l'énergie totale, on peut exprimer l'erreur exercée sur toutes les quantités qui nous intéressent. On peut écrire l'énergie totale comme un développement en série :

$$E_{m_\alpha,\alpha} = E^{ad}_{m_\alpha,\mu_\alpha} + E^{(1)}_\alpha + E^{(2)}_\alpha + ... \tag{3.20}$$

Ce développement en série est valide parce que pour tout m l'ensemble des états $\chi^{ad}_{m,\mu}(R)$

est complet. Encore une fois, utilisant la théorie des perturbations, on trouve :

$$\begin{aligned} E_{\alpha}^{(1)} &= \frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{N_N}\sum_{n\neq m}\frac{M_0}{2M_i}\langle\chi_{m\mu}^{ad}|C_{nm}^{i}|\chi_{m\mu}^{ad}\rangle \\ &= 0, \end{aligned} \tag{3.21}$$

car l'élément de matrice C_{nm}^{i} transforme l'état m en état n qui sont orthogonaux. L'inclusion de l'interaction électron-phonon n'engendre donc aucune correction au premier ordre de l'énergie des états propres de l'hamiltonien adiabatique. Ceci implique que l'approximation adiabatique n'inclue aucune erreur sur la force exercée sur chaque noyau dans une configuration correspondant à un état propre adiabatique. En effet, on peut écrire la force comme étant $F_i = -\nabla_{R_i}E_{\alpha}$ correspondant à une énergie propre de premier ordre.

On a donc que l'erreur est déterminée par le deuxième ordre :

$$E_{\alpha}^{(2)} = \frac{1}{M_0}\sum_{i=1}^{N_N}\sum_{n\neq m}\frac{M_0}{2M_i}\frac{\langle\chi_{m\mu}^{ad}|C_{mn}^{i}|\chi_{n\mu}^{ad}\rangle\langle\chi_{n\mu}^{ad}|C_{nm}^{i}|\chi_{m\mu}^{ad}\rangle}{E_{m,\alpha}^{ad}-E_{n,\alpha}^{ad}}, \tag{3.22}$$

ce qui signifie que le terme d'interaction électron-phonon engendre une correction sur les fréquences des phonons, car celles-ci sont associées à la deuxième dérivée de l'énergie totale selon les positions atomiques. Ceci indique qu'un changement de l'occupation électronique engendre des changements dans le spectre phononique du cristal. On peut comprendre l'origine de ce phénomène, en modifiant l'occupation électronique, on vient changer la rigidité des liens interatomiques dans notre système. Ceci vient modifier la fréquence des modes de vibration, tout comme un changement de la constante de ressort vient modifier la fréquence de vibration d'un oscillateur.

3.2 L'approximation quasi-harmonique

On peut maintenant s'intéresser aux propriétés dynamiques du réseau atomique. Pour cela, on doit résoudre l'équation de Schrödinger associé à la fonction d'onde des noyaux, qui est donnée dans l'approximation adiabatique par l'équation (3.16) que l'on reproduit

ici :

$$H_m^{ad}(R)\chi_{m,\alpha}^{ad}(R) - E_{m,\alpha}^{ad}\chi_{m,\alpha}^{ad}(R) = 0, \tag{3.23}$$

avec l'hamiltonien adiabatique :

$$H_m^{ad}(R) = \sum_{i=1}^{N_N} \frac{1}{2M_i}\big(-\nabla_{R_i}^2 + U(R)\big), \tag{3.24}$$

où $U(R)$ est le potentiel effectif interatomique que l'on a définit comme étant $U(R) = \sum_{i=1}^{N_N} \frac{1}{2M_i} C_{mm}^i + E_m(R)$. Ce potentiel va dépendre de la configuration des ions dans le cristal et il va changer pour des déplacements atomiques $\vec{u}^i$ autour de leur position d'équilibre dans le réseau. Le problème est insoluble pour des potentiels interatomiques quelconques. On va donc écrire le potentiel interatomique comme une série de Taylor autour de la configuration d'équilibre,

$$U(R) = U(R_0(T)) + \sum_{ai,bj} \frac{1}{2} u_a^i \Phi_{ai,bj}(R_0(T)) u_b^j. \tag{3.25}$$

Dans cette équation, a et b représentent des axes cartésiens alors que i et j sont des indexes associés aux atomes dans le cristal. Tel que mentionné, ce développement en série est faite autour de la configuration d'équilibre ce qui signifie que le terme au premier ordre doit être zéro, c'est-à-dire que les forces sur les atomes doivent être nuls $F_i = -\nabla_{R_i} U$. On doit absolument choisir une configuration qui annule les forces, sinon le développement en terme des déplacements atomiques n'est plus valide. Pour éviter cela, on doit simplement implémenter un algorithme qui trouvera les configurations correspondant au minima du potentiel, par exemple on peut utiliser la méthode du gradient conjugué. L'équation (3.25) se nomme l'approximation quasi-harmonique. Pour une configuration fixée R_0 le potentiel est harmonique. Selon la procédure abordée à la section 2.2.2.1, on voit que ceci nous mènera à considérer des modes de vibrations harmoniques que l'on va nommer phonons. Par contre, les oscillateurs seront couplés entre eux et l'on trouvera des fréquences décrites par une relation de dispersion.

On suppose que la configuration d'équilibre dépend de la température. On pose ceci

directement dans le formalisme, car une théorie harmonique ne peut pas reproduire la dilatation thermique des matériaux. Ceci se comprend facilement. La dilatation thermique est associée aux changements de la position moyenne des atomes causés par les déplacements atomiques. Pour un potentiel totalement symétrique, comme le potentiel harmonique, ce mouvement de vibration ne peut pas modifier la position moyenne. La dilatation thermique est donc associée aux termes d'ordre supérieur du potentiel. On nomme ces termes les termes anharmoniques.

Comme on veut pouvoir traiter la dilatation thermique, on la pose directement dans le formalisme comme une dépendance de la configuration d'équilibre sur la température. On suppose alors que pour une température donnée, on obtient une configuration possédant un certain volume et on peut traiter le potentiel associé comme étant harmonique. On pourra alors appliquer la procédure commencée à la section 2.2.2.1 pour les potentiels harmoniques et discuter de phonons. La dépendance de la configuration d'équilibre sur la température est alors transférée à la matrice des constantes de force interatomique $\Phi_{ai,bj}(R_0(T))$ qui viendra déterminer la fréquence des phonons. On verra à la section 4.1 comment cela se transférera au calcul de la dilatation thermique des semi-conducteurs. Pour l'instant, je vais me contenter de donner une description très brève de la méthode utilisée pour résoudre le modèle harmonique.

On peut alors écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\Big[\sum_{i}^{N_N}\frac{p_i^2}{2M_i}+\sum_{ai,bj}\frac{1}{2}u_a^i\Phi_{ai,bj}(R_0(T))u_b^j-E_\alpha^{ad}\Big]\chi_\alpha^{ad}(R)=0. \tag{3.26}$$

Dans cette équation on a supprimé l'indice m qui nous rappelait que cette équation était associée à une configuration électronique m. De même, on a éliminé le potentiel statique $U(R_0(T))$ de l'état d'équilibre puisqu'il n'était qu'une constante qui venait changer l'origine des énergies propres. On peut alors résoudre cette équation en utilisant la seconde quantification. Pour cela, on définit les opérateurs de création et d'annihilation de phonon de façon analogue aux équations (2.22) et (2.23). Par contre, cette fois-ci on doit tenir compte de la dispersion causée par le couplage entre les oscillateurs.

Pour cela, considérons un système de $3N_N$ oscillateurs harmoniques, le facteur de

trois provient des trois axes cartésiens. On aura un ensemble de $3N_N$ équations du mouvement classique données par :

$$M_i \ddot{u}_a^i = \sum_{bj} \Phi_{ai,bj}(R_0(T)) u_b^j, \tag{3.27}$$

où a et b sont des indices cartésiens alors que i et j sont des indices associés aux atomes. On cherche une solution de la forme d'une onde plane :

$$\vec{u}^i(\vec{R},t) = \vec{\varepsilon} e^{i(\vec{Q}\cdot\vec{R}-\omega t)}, \tag{3.28}$$

où $\vec{\varepsilon}$ est un vecteur qui détermine la direction dans laquelle bougent les atomes pour cette vibration. On nommera cette quantité le vecteur de polarisation et l'on devra le déterminer plus tard. Si l'on substitue cette forme dans l'équation du mouvement, on trouve :

$$M_i \omega^2 \vec{\varepsilon}_a^i = \sum_{bj} \Phi_{ai,bj}(\vec{Q}) \vec{\varepsilon}_b^j, \tag{3.29}$$

où $\Phi_{ai,bj}(\vec{Q})$ est la transformée de Fourier de la matrice des constantes de force, qui est reliée à la matrice dynamique par la relation $\Phi_{ai,bj}(\vec{Q}) = \sqrt{M_i M_j} D_{ai,bj}(\vec{Q})$. On voit alors que les vecteurs de polarisation sont les vecteurs propres de la matrice dynamique avec valeurs propres ω^2. Il est alors évident que l'on aura $3N_N$ fréquences et vecteurs de polarisation pour chaque valeur de $\vec{Q}$. On obtient donc une relation de dispersion pour les fréquences phononiques. On nommera ces $3N_N$ solutions les branches phononiques. Parmi celles-ci, il y aura trois branches qui seront associées à des déplacements rigides des cellules unitaires. On qualifiera ces branches d'acoustiques, puisqu'elle correspond à la propagation d'ondes sonores dans le cristal. Ces modes possèderont une dispersion linéaire, dont la pente est la vitesse du son dans le solide, près du centre de la zone. Au centre de la zone, les fréquences des branches acoustiques s'annulent puisque ces modes se réduisent à des translations rigides du cristal en entier. Si le cristal possède plus d'un atome par cellule unitaire, c'est-à-dire que $N_N > 1$, il existe des modes de vibrations associés aux déplacements relatifs des atomes à l'intérieur de la cellule unitaire. Ces

modes formeront les $3N_N - 3$ branches optiques. Pour des cristaux polaires, ces modes sont associés à la formation de dipôles. Ces modes peuvent donc être observés grâce à des méthodes optiques, surtout dans l'infrarouge. Contrairement aux branches acoustiques, les branches optiques ne possèdent presque pas de dispersion et elles demeurent pratiquement constantes dans toute la zone, même au centre de la zone elles sont associées à des fréquences non nulles. Ainsi, un cristal possèdera 3 branches acoustiques et $3N_N - 3$ branches optiques.

Utilisant ces fréquences et ces vecteurs de polarisation, on peut alors définir les opérateurs de création et d'annihilation :

$$a_{\vec{Q}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\vec{Q}\cdot R_i} \vec{\varepsilon}_{\vec{Q}s} \cdot \left[\sqrt{\frac{M_i \omega_{\vec{Q}s}}{2\hbar}} \vec{u}_i(\vec{R}) + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M_i \omega_{\vec{Q}s}}} \vec{p}_i \right] \tag{3.30}$$

$$a^{\dagger}_{\vec{Q}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{Q}\cdot R_i} \vec{\varepsilon}_{\vec{Q}s} \cdot \left[\sqrt{\frac{M_i \omega_{\vec{Q}s}}{2\hbar}} \vec{u}_i(\vec{R}) - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M_i \omega_{\vec{Q}s}}} \vec{p}_i \right], \tag{3.31}$$

où N est le nombre de cellules dans notre cristal et s est un indice portant sur les $3N_N$ modes de phonons. Avec ces opérateurs, on peut réécrire l'hamiltonien de l'équation (3.26) sous la forme :

$$H^{ad,harm} = \sum_{\vec{Q}s} \hbar \omega_{\vec{Q}s} (a^{\dagger}_{\vec{Q}s} a_{\vec{Q}s} + \frac{1}{2}). \tag{3.32}$$

Ce résultat est complètement équivalent à l'hamiltonien trouvé pour les phonons d'Einstein à la section 2.2.2.1, sauf qu'il existe maintenant $3N_N$ modes de vibrations pour chaque vecteur d'onde des phonons $\vec{Q}$. L'énergie moyenne du système phononique est donc simplement donnée par $< E >= \sum_{\vec{Q}s} \hbar \omega_{\vec{Q}s} (< n_{\vec{Q}s} > + \frac{1}{2})$. De même, on peut déterminer la relation de dispersion et les vecteurs de polarisation en résolvant l'équation (3.29). Pour cela, il faut bien sûr avoir calculé les éléments de la matrice dynamique. La technique la plus simple pour évaluer ces éléments de matrice est la méthode des "phonons gelés". Elle consiste à calculer l'énergie totale pour des configurations dans lesquelles on déplace progressivement les atomes. On peut alors calculer les éléments de matrices en calculant la dérivée de l'énergie totale par la méthode des différences finies.

3.2.1 Résumé de la méthode basée sur l'approximation adiabatique et quasi-harmonique

Il est possible de séparer les degrés de liberté des noyaux et des électrons grâce à l'approximation adiabatique qui néglige les transitions électroniques induites par le déplacement des noyaux. Le système électronique se comporte alors comme si les noyaux étaient fixés à leurs positions instantanées, c'est-à-dire que l'on peut traiter les positions atomiques comme des paramètres dans le calcul de la fonction d'onde électronique. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons, donnée par l'équation (3.4). Bien sûr, cette équation est trop complexe pour être résolue pour un système possédant plusieurs électrons. En général, un formalisme plus simple est employé au lieu de cette équation. Dans notre cas, nous utiliserons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour obtenir une bonne approximation de la fonction d'onde électronique.

On commencera par calculer les propriétés électroniques pour la configuration d'équilibre, correspondant aux noyaux fixés à leurs positions dans le réseau de Bravais du cristal. On peut alors faire l'approximation harmonique (ou quasi-harmonique) pour trouver les propriétés dynamiques du réseau. Pour cela, on reconstruit la surface d'énergie de Born-Oppenheimer $U(R)$ qui correspond à la topologie du potentiel effectif interatomique. La matrice dynamique peut alors être calculée comme la dérivée deuxième de cette surface. Il est important de choisir de petits déplacements pour s'assurer que les termes anharmoniques demeurent négligeables. À partir de la matrice dynamique, on peut calculer les vecteurs de polarisation et les fréquences des phonons en résolvant l'équation (3.29).

Cette procédure produit des spectres phononiques reproduisant de très près l'expérience pour la majorité des systèmes [58]. Par contre, l'approximation adiabatique néglige l'interaction électron-phonon et sa validité n'est pas claire dans le cas des métaux. Par contre, l'expérience montre que les spectres phononiques des métaux sont très bien reproduits par cette procédure [15]. Lorsque le calcul de l'interaction électron-phonon est inclus dans le calcul de ces spectres, on retrouve des corrections très petites [107]. Les corrections induites par l'approximation adiabatique sont de l'ordre de $\frac{\hbar\omega_{\max}}{E_F} \approx 1/100$,

puisque les électrons se retrouvant à une différence d'énergie inférieure à $\hbar\omega_{\max}$ de l'énergie de Fermi ne représentent qu'une petite fraction des électrons.

Par contre, il ne faut pas généraliser le résultat précédent. L'approximation adiabatique ne donne pas, en général, de bons résultats pour les propriétés déterminées en majeure partie par les électrons situés près de la surface de Fermi, comme la conductivité électrique, la chaleur spécifique électronique, la supraconductivité et plusieurs autres encore. Dans ces cas, il est important d'inclure l'interaction électron-phonon.

La variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs dépend complètement de l'interaction électron-phonon. Il va donc falloir explorer les effets des termes que nous avons ignorés jusqu'à présent. Pour cela, on va traiter les termes d'interaction électron-phonon comme une perturbation sur le calcul des états électroniques.

3.3 Le modèle de Allen, Heine et Cardona

Ayant enfin donné un aperçu de la méthode utilisée pour déterminer les propriétés électroniques d'un cristal, on va s'intéresser aux corrections engendrées par les vibrations atomiques sur les énergies propres électroniques. Pour cela, on doit réincorporer les termes d'interaction électron-phonon comme une perturbation de l'hamiltonien utilisé dans notre formalisme. Au lieu de l'approche utilisée dans la section sur l'approximation adiabatique 3.1, on va maintenant considérer que cette interaction peut être décrite par un potentiel dépendant du temps. On écrira ce potentiel dans le formalisme de la seconde quantification et il sera écrit comme un développement en série en terme des déplacements atomiques. On s'intéressera seulement à la valeur thermodynamique, c'est-à-dire la moyenne thermique dans l'ensemble grand canonique, des quantités électroniques calculées. Ainsi, la population des phonons ne sera pas affectée par le potentiel d'interaction.

Ce formalisme fut développé par H. Y. Fan [52, 53] qui s'intéressa en 1950 à l'influence de la population de phonons sur le spectre d'absorption des semi-conducteurs. Par contre, sa démonstration se limita à ne considérer que le potentiel au premier ordre.

Comme on l'a vu précédemment dans la section 3.1.2, les corrections aux énergies causées par l'interaction électron-phonon sont de deuxième ordre. La théorie des perturbations standard nous apprend alors que l'on peut en général écrire ce genre de perturbation sous la forme $\langle \Psi^{(0)}|V^{(2)}|\Psi^{(0)}\rangle + \langle \Psi^{(0)}|V^{(1)}|\Psi^{(1)}\rangle + c.c.$, c'est-à-dire qu'une théorie cohérente nécessite le potentiel jusqu'au deuxième ordre. Cette omission dans le formalisme de Fan mena à des résultats contradictoires et à une grande confusion qui régna dans le domaine pour presque trente ans. Il fallut attendre les travaux de Allen et Heine [5] en 1976 et de Cardona [3] en 1981 pour que la théorie cohérente, incluant le terme en $V^{(2)}$, vienne dissiper la confusion. Une discussion plus exhaustive de la littérature théorique et de cet état des choses est donnée à la fin de ce chapitre, à la section 3.4.

Dans cette section, on va présenter la démonstration du modèle théorique utilisé pour simuler la variation en température à volume constant de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs. On nommera ce modèle le modèle de Allen, Heine et Cardona en l'honneur des premiers auteurs à promulguer le modèle complet et à l'appliquer à plusieurs semi-conducteurs pour montrer sa validité.

Supposons que l'on a résolu l'équation (3.4) pour obtenir les valeurs propres $\varepsilon_{n\vec{K}}$ et les fonctions d'onde $\phi_{n\vec{K}}$ décrivant les électrons dans un potentiel cristallin fixe. De même, on a ensuite appliqué l'approximation harmonique pour obtenir les fréquences de vibrations $\omega_{\vec{Q}j}$ et les fonctions d'onde des ions $\chi_{\vec{Q}j}$. On peut alors réécrire l'hamiltonien du système sous la forme :

$$H = H^{(0)} + V(t), \tag{3.33}$$

où $H^{(0)} = H_0 + \sum_{\vec{Q}j} \hbar\omega_{\vec{Q}j}\left(n_{\vec{Q}j} + \frac{1}{2}\right)$ est l'hamiltonien du cristal harmonique, ayant pour valeurs propres $E_n = \varepsilon_{n\vec{K}} + \sum_{\vec{Q}j} \hbar\omega_{\vec{Q}j}\left(\langle n_{\vec{Q}j}\rangle + \frac{1}{2}\right)$, et $V(t)$ est un potentiel dépendant du temps représentant l'intéraction électron-phonon. Les propriétés du système sont alors déterminées par l'équation de Schrödinger dépendante du temps qui nous permet de calculer la fonction d'onde du cristal $|\Psi(t)\rangle$ et l'énergie totale du système $E(t)$ lorsque les électrons sont dans une configuration $n\vec{K}$:

$$i\hbar\frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = H|\Psi(t)\rangle. \tag{3.34}$$

Grâce à l'approximation adiabatique, on peut écrire la fonction d'onde comme le produit d'une fonction d'onde électronique $|\Phi(t)\rangle$ et d'une fonction d'onde des ions $|\chi\rangle$, comme le montre l'équation (3.15). La fonction d'onde des ions ne sera pas explicitée dans la prochaine démonstration, elle est tout simplement une combinaison linéaire des $\chi_{\vec{Q}j}$, et on se limitera à utiliser ses propriétés dans le formalisme de la seconde quantification. Dans cette section, on considère seulement les corrections apportées au spectre électronique et l'on va négliger les variations apportées au spectre phononique. La fonction d'onde des ions ne sera donc pas considérée comme dépendante du temps. On verra dans la section 3.4.4 que le théorème de Brooks permet de renverser cette discussion et de considérer les corrections au spectre phononique induites par une variation de l'occupation électronique. Dans cette section, on va s'intéresser seulement aux changements thermodynamiques des énergies propres électroniques. Les fonctions d'onde ioniques ne seront utilisées que pour calculer la moyenne thermique de nos opérateurs création et annihilation de phonon, dans une façon similaire à la section 2.2.2.1 :

$$\langle\chi|\langle\Phi(t)|i\hbar\frac{d|\Phi(t)\rangle}{dt}|\chi\rangle = \langle\chi|\langle\Phi(t)|H|\Phi(t)\rangle|\chi\rangle. \tag{3.35}$$

On va donc laisser tomber la fonction d'onde ionique presque jusqu'à la toute fin de notre démonstration. On va se concentrer sur le calcul des propriétés électroniques contenu entre les fonctions d'onde ioniques. On va ensuite faire une moyenne thermique en considérant une fonction d'onde ionique inchangée, c'est-à-dire que les modes de vibrations n'ont pas changés et le nombre de phonons est conservé.

La dispersion dans le potentiel cristallin fixe vient produire un spectre presque continu d'énergies électroniques, c'est-à-dire qu'il vient produire des bandes. Les énergies propres $\varepsilon_{n\vec{K}}$ appartiennent donc à une plage continue d'énergie. Dans la discussion qui va suivre, on va considérer un état électronique $|\phi_{n\vec{K}_i}\rangle$ qui sera couplé au continuum des autres états électroniques par l'interaction électron-phonon suivant une approche similaire à celle présentée dans la référence [36]. On trouvera que cette interaction viendra apporter une correction à l'énergie propre de cet état, une correction équivalente à celle provenant de la théorie des perturbations indépendantes du temps. Cette interaction viendra

aussi donner un temps de vie à l'état électronique non perturbé, c'est-à-dire que l'électron peut quitter de façon irréversible l'état initial pour aller évoluer dans le continuum d'états possibles.

On peut donc développer les fonctions d'onde électroniques en combinaison linéaire des fonctions d'onde électroniques non perturbées, sous la forme [36] :

$$|\Phi(t)\rangle = b_n(t)e^{-i\frac{\varepsilon_{n\vec{K}_i}t}{\hbar}}|\phi_{n\vec{K}_i}\rangle + \int dE \int d\vec{K}\rho(E,\vec{K})b(E\vec{K},t)e^{-i\frac{Et}{\hbar}}|E,\vec{K}\rangle. \tag{3.36}$$

Dans l'équation précédente, E est l'énergie propre de l'état du continuum $|E,\vec{K}\rangle$ et $\rho(E,\vec{K})$ est une densité d'état partielle des niveaux électroniques. Les coefficients $b_n(t)$ et $b(E\vec{K},t)$ représentent l'évolution temporelle de la fonction d'onde. La base des états électroniques non perturbés est orthonormale $\langle\phi_{n\vec{K}_i}|E,\vec{K}\rangle = 0$, $\langle E',\vec{K}'|E,\vec{K}\rangle = \delta_{E\vec{K},E'\vec{K}'}$ et complète :

$$|\phi_{n\vec{K}_i}\rangle\langle\phi_{n\vec{K}_i}| + \int dE \int d\vec{K}\rho(E,\vec{K})|E,\vec{K}\rangle\langle E,\vec{K}| = 1. \tag{3.37}$$

On peut donc remplacer cette expression dans l'équation de Schrödinger (3.34), y insérer la relation de fermeture (3.37) et enfin la multiplier par $\langle\phi_{n\vec{K}_i}|e^{i\frac{\varepsilon_{n\vec{K}_i}t}{\hbar}}$ pour trouver l'expression :

$$i\hbar\,\dot{b}_n(t) = V_{nn}b_n(t) + \int dE \int d\vec{K}e^{i\frac{(E-\varepsilon_{n\vec{K}_i})t}{\hbar}}\rho(E,\vec{K})b(E\vec{K},t)V_{nm}(t), \tag{3.38}$$

où on a défini $V_{nm}(t) = \langle\phi_{n\vec{K}_i}|V|E,\vec{K}\rangle$ et $V_{nn} = \langle\phi_{n\vec{K}_i}|V|\phi_{n\vec{K}_i}\rangle$. L'indice m sert donc à identifier les niveaux du continuum pour simplifier la notation. En répétant la même procédure, mais en multipliant l'équation par $\langle E',\vec{K}'|e^{i\frac{E't}{\hbar}}$ on trouve l'équation :

$$i\hbar\,\dot{b}(E\vec{K},t) = e^{i\frac{(E'-\varepsilon_{n\vec{K}_i})t}{\hbar}}b_n(t)V_{mn}(t) + \int dE \int d\vec{K}e^{i\frac{(E'-E)t}{\hbar}}\rho(E,\vec{K})b(E\vec{K},t)V_{m'm}(t). \tag{3.39}$$

Le deuxième terme de droite représente le couplage entre les niveaux du continuum induit par notre potentiel. Il nous indique donc que pour trouver la solution des b_n, il faudra considérer aussi les corrections induites sur les niveaux du continuum. Ceci est un problème difficile qui nécessite que nous connaissions la solution du problème pour tous

les niveaux du continuum pour le résoudre pour un seul niveau. Bien sûr, ceci n'est pas réalisable directement. Nous allons alors négliger ce deuxième terme en supposant que le potentiel ne couple pas les niveaux du continuum $V_{m'm} = 0$. La limite de validité de cette approximation sera présentée à la fin de cette section. Nous obtenons alors l'équation beaucoup plus pratique :

$$i\hbar\, \dot{b}(E\vec{K},t) = e^{i\frac{(E'-\varepsilon_{n\vec{K}_i})t}{\hbar}} b_n(t) V_{mn}(t). \tag{3.40}$$

Les équations (3.38) et (3.40) forment un système d'équations couplées par le terme d'interaction électron-phonon qui induit des transitions de $|\phi_{n\vec{K}_i}\rangle$ vers $|E,\vec{K}\rangle$, c'est-à-dire par les V_{nm}. On peut alors intégrer l'équation (3.40) sur le temps et insérer le résultat dans l'équation (3.38) :

$$\dot{b}_n(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{nn} b_n(t) - \frac{1}{\hbar^2} \int dE \int_0^t dt' e^{i\frac{(\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E)(t-t')}{\hbar}} b_n(t') \int d\vec{K} \rho(E,\vec{K}) V_{nm}(t) V_{mn}(t'). \tag{3.41}$$

Enfin, nous pouvons réintroduire les fonctions d'onde ioniques en prenant la moyenne thermique de notre dernière équation,

$$\begin{aligned} \langle \dot{b}_n \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle \chi | V_{nn} | \chi \rangle b_n(t) \qquad (3.42) \\ &- \frac{1}{\hbar^2} \int dE \int_0^t dt' e^{i\frac{(\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E)(t-t')}{\hbar}} b_n(t') \int d\vec{K} \rho(E,\vec{K}) \langle \chi | V_{nm}(t) V_{mn}(t') | \chi \rangle. \end{aligned}$$

3.3.1 Le potentiel représentant l'interaction électron-phonon dans le modèle de Allen-Heine-Cardona

Pour continuer la démonstration, nous devons maintenant expliciter la forme du potentiel représentant l'interaction électron-phonon. Il sera écrit comme un développement en série en terme des déplacements atomiques $\vec{u_\kappa}$. Nous ne sommes intéressés que par les deux premiers ordres des corrections induites aux énergies propres. Ainsi, l'équation (3.42) nous indique que nous devons expliciter le potentiel jusqu'au deuxième ordre pour V_{nn} et seulement au premier ordre pour V_{nm} puisque celui-ci est au carré. Nous

avons donc :

$$V(t) = V^{(1)} + V^{(2)} = \sum_{\kappa} \nabla_{\kappa} V \cdot \vec{u}_{\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa,\kappa'} \nabla_{\kappa} \nabla_{\kappa'} V : \vec{u}_{\kappa} \vec{u}_{\kappa'}, \tag{3.43}$$

où κ et κ' sont des indices représentant tous les atomes du cristal. On peut réécrire en terme des opérateurs de création et d'annihilation de phonon ($a^{\dagger}_{\vec{Q}j}$ et $a_{\vec{Q}j}$) grâce à l'analogue de l'équation (2.27),

$$V^{(1)} = \sum_{\kappa,\vec{Q}j} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_{\kappa} N \omega_{\vec{Q}j}}} \vec{\xi}_{\kappa}(\vec{Q}j) \cdot \nabla_{\kappa} V \left[a^{\dagger}_{\vec{Q}j} e^{i(\vec{Q}\cdot\vec{R}_{\kappa} + \omega_{\vec{Q}j} t)} + a_{\vec{Q}j} e^{-i(\vec{Q}\cdot\vec{R}_{\kappa} + \omega_{\vec{Q}j} t)} \right], \tag{3.44}$$

et de même,

$$V^{(2)} = \sum_{\substack{\kappa,\kappa' \\ \vec{Q}j,\vec{Q}'j'}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{4M_{\kappa} M_{\kappa'} N^2 \omega_{\vec{Q}j} \omega_{\vec{Q}'j'}}} \nabla_{\kappa} \nabla_{\kappa'} V : \vec{\xi}_{\kappa}(\vec{Q}j) \vec{\xi}_{\kappa'}(\vec{Q}'j') \hat{A}, \tag{3.45}$$

où l'on a définit $\hat{A}$,

$$\begin{aligned} \hat{A} &= a^{\dagger}_{\vec{Q}'j'} a^{\dagger}_{\vec{Q}j} e^{i(\vec{Q}'\cdot\vec{R}_{\kappa'} + \vec{Q}\cdot\vec{R}_{\kappa} + \omega_{\vec{Q}'j'} t + \omega_{\vec{Q}j} t)} \\ &+ a^{\dagger}_{\vec{Q}'j'} a_{\vec{Q}j} e^{i(\vec{Q}'\cdot\vec{R}_{\kappa'} - \vec{Q}\cdot\vec{R}_{\kappa} + \omega_{\vec{Q}'j'} t - \omega_{\vec{Q}j} t)} + a_{\vec{Q}'j'} a^{\dagger}_{\vec{Q}j} e^{-i(\vec{Q}'\cdot\vec{R}_{\kappa'} - \vec{Q}\cdot\vec{R}_{\kappa} + \omega_{\vec{Q}'j'} t - \omega_{\vec{Q}j} t)} \\ &+ a_{\vec{Q}'j'} a_{\vec{Q}j} e^{-i(\vec{Q}'\cdot\vec{R}_{\kappa'} + \vec{Q}\cdot\vec{R}_{\kappa} + \omega_{\vec{Q}'j'} t + \omega_{\vec{Q}j} t)}. \end{aligned} \tag{3.46}$$

On peut maintenant évaluer séparément les termes de l'équation (3.42). Tel que mentionné précédemment, le premier terme V_{nn}, doit inclure les deux premiers ordres du potentiel. On obtient donc :

$$\frac{i}{\hbar} \langle \chi | V_{nn} | \chi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \chi | \langle \phi_{n\vec{K}_i} | V^{(1)} + V^{(2)} | \phi_{n\vec{K}_i} \rangle | \chi \rangle. \tag{3.47}$$

En observant l'équation (3.44) on voit que la contribution à la moyenne thermique provenant de $V^{(1)}$ doit s'annuler. En effet, ce terme est proportionnel à $\langle \chi | a^{\dagger} | \chi \rangle = 0$ et $\langle \chi | a | \chi \rangle = 0$. Ainsi, la correction au premier ordre des énergies propres électroniques

s'annule. Ceci n'est pas surprenant, car on avait déjà démontré dans la section 3.1.2 que l'interaction électron-phonon n'avait pas de correction au premier ordre. Reste à considérer les corrections au deuxième ordre. En observant l'équation (3.45) on voit que la moyenne thermique ne viendra affecter que l'opérateur $\hat{A}$. Sa dépendance sur les opérateurs phononiques est telle que la moyenne thermique viendra simplifier considérablement son expression. Premièrement, seulement les deux termes de la seconde ligne de l'équation (3.46) contribueront à la moyenne thermique. En effet, seulement ces deux termes conservent le nombre de phonons et cela si et seulement si $\vec{Q} = \vec{Q}'$ et $j = j'$. On peut donc laisser tomber le premier et le dernier terme tout de suite. Nous avons alors :

$$\langle \hat{A} \rangle = \delta_{\vec{Q},\vec{Q}'} \delta_{j,j'} \big[\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle + \frac{1}{2} \big], \tag{3.48}$$

où on a utilisé la relation de commutation pour les bosons. On peut donc écrire le deuxième ordre du potentiel sous la forme :

$$\langle V^{(2)} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\kappa,\kappa',\vec{Q}j} \sqrt{\frac{\hbar^2}{M_\kappa M_{\kappa'} N^2 \omega^2_{\vec{Q}j}}} \nabla_\kappa \nabla_{\kappa'} V : \vec{\xi}_\kappa(\vec{Q}j) \vec{\xi}_{\kappa'}(\vec{Q}j) e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}_{\kappa'} - \vec{R}_\kappa)} \big[\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle + \frac{1}{2} \big]. \tag{3.49}$$

Remarquons que le terme au deuxième ordre ne dépend plus du temps puisque les fréquences phononiques se sont annulées. Nous pouvons voir maintenant que ce terme correspond à un processus où un phonon est émis et réabsorbé en même temps. Un diagramme de ce terme est donné à la figure 3.1. On va nommer cette contribution le terme de Debye-Waller, car il correspond à un blindage statique du potentiel cristallin par les vibrations atomiques. La théorie des facteurs de forme de Debye-Waller, discutée à la section 3.4.2, indique que le blindage produit par le mouvement ionique prend la forme $e^{-\frac{1}{2}\left\langle [\vec{Q}\cdot\vec{u}_i]^2 \right\rangle}$, dans l'approximation adiabatique et harmonique. L'exposant est proportionnel au carré des déplacements moyens. Le développement de ce facteur de forme en série de Taylor, $1 - \frac{1}{2}\left\langle [\vec{Q}\cdot\vec{u}_i]^2 \right\rangle + \frac{1}{4}\left\langle [\vec{Q}\cdot\vec{u}_i]^2 \right\rangle^2 - \mathrm{O}(4)$, montre que ce blindage contribue au plus petit ordre un terme proportionnel au carré des déplacements. Ce terme correspond à celui que l'on vient de dériver. Les termes supérieurs contribuant au blindage

statique du potentiel sont tous d'ordre pair et seront négligés.

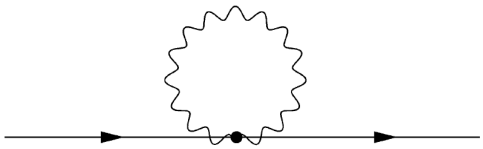

Figure 3.1 – Diagramme de Feynman représentant le terme de Debye-Waller.

On peut maintenant s'intéresser au deuxième terme de l'équation (3.42). Pour celui-ci, il faut calculer la quantité $\langle \chi | V_{nm}(t) V_{mn}(t') | \chi \rangle$ jusqu'au deuxième ordre. Il faut donc considérer que le produit des potentiels du premier ordre $\langle \chi | V^{(1)}_{nm}(t) V^{(1)}_{mn}(t') | \chi \rangle$ qui donne un opérateur phononique global très similaire à $\hat{A}$ sauf que les collisions avec les phonons ne se produisent pas en même temps. Ainsi, les fréquences phononiques ne vont pas s'annuler :

$$\begin{aligned}
\langle V^{(1)}_{nm}(t) V^{(1)}_{mn}(t') \rangle \;=\; & \sum_{\kappa,\kappa',\vec{Q}j} \sqrt{\frac{\hbar^2}{4 M_\kappa M_{\kappa'} N^2 \omega^2_{\vec{Q}j}}} \langle \phi_{n\vec{K}_i} | \vec{\xi}_\kappa(\vec{Q}j) \cdot \nabla_\kappa V | E, \vec{K} \rangle \times \\
& \langle E, \vec{K} | \vec{\xi}_{\kappa'}(\vec{Q}j) \cdot \nabla_{\kappa'} V | \phi_{n\vec{K}_i} \rangle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}_{\kappa'} - \vec{R}_\kappa)} \times \\
& \left[e^{i\omega_{\vec{Q}j}(t-t')} \langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle + e^{-i\omega_{\vec{Q}j}(t-t')} \left(\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle + 1 \right) \right]. \qquad (3.50)
\end{aligned}$$

On voit, que dans ce cas, il y a deux processus de collision. Le premier terme correspond à l'absorption d'un phonon au temps $t' < t$ suivit de la ré-émission de ce phonon à un temps ultérieur. On voit que ce terme est proportionnel à la population de phonon dans l'état considéré. Le deuxième terme correspond au processus inverse, c'est-à-dire l'émission d'un phonon à un temps $t' < t$ suivit par son absorption à un temps ultérieur. Dans ce cas, le terme est proportionnel à $\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle + 1$ désignant que ce processus peut survenir même à température nulle. Ces deux processus correspondent au même diagramme de Feynman, représenté à la figure 3.2, qui est très similaire à celui du terme précédent sauf que les collisions avec les phonons ne produisent pas en même temps. Ces deux termes forment la self-énergie de Fan. Comme on l'a mentionné précédemment, dans ses ar-

ticles originaux [52, 53], Fan avait seulement considéré ces processus, en oubliant le terme $V^{(2)}$, pour expliquer la dépendance en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs. On nomme self-énergie la contribution à l'énergie d'une particule provenant de l'interaction avec son milieu. En ce sens, le terme de Debye-Waller peut aussi être qualifié de self-énergie, mais puisque celui-ci provient d'un changement statique du potentiel, on a tendance à ne pas le considérer ainsi. En effet, l'électron demeure une bonne représentation pour les quanta de charge dans le cristal si l'on n'inclut que le terme de Debye-Waller. De son côté, la self-énergie de Fan possède une partie complexe, que l'on identifiera en réalisant l'intégration sur le temps, qui représente un temps de vie pour les états électroniques non perturbés. Les électrons ne sont plus une bonne représentation des quanta dans le cristal. Il faut considérer des quasi-particules dont les propriétés, par exemple leurs masses effectives, sont modifiées par l'interaction électron-phonon. C'est dans ce contexte de quasi-particule que le terme self-énergie prend tout son sens.

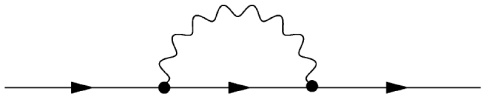

Figure 3.2 – Diagramme de Feynman représentant le terme de self-énergie de Fan. Il y a une collision avec un phonon à un temps t' suivit d'une autre collision avec le même phonon à un temps t.

Nous pouvons maintenant calculer l'intégrale dans l'équation (3.42). Pour cela, on peut se débarrasser de la dépendance temporelle des potentiels en l'incorporant dans l'exponentielle :

$$-\frac{1}{\hbar^2}\int dE \int_0^t dt' e^{i\frac{(\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E\pm\omega_{\vec{Q}j})(t-t')}{\hbar}} b_n(t') \int \underbrace{d\vec{K}\rho(E,\vec{K})\langle\chi|V_{nm}V_{mn}|\chi\rangle}_{K(E)}. \tag{3.51}$$

On peut maintenant interchanger les intégrales sur l'énergie et le temps, pour obtenir :

$$-\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t dt' b_n(t')\int dE e^{i\frac{(\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E\pm\omega_{\vec{Q}j})(t-t')}{\hbar}}K(E). \tag{3.52}$$

La fonction $K(E)$ varie généralement lentement avec le paramètre d'énergie, on postule donc qu'il possède une largeur spectrale caractéristique $\hbar\Delta$. De son côté, l'exponentielle complexe varie rapidement avec l'énergie, c'est-à-dire que si $t-t' \gg \frac{1}{\Delta}$ la valeur de l'intégrale sera nulle. Il faut donc que $t-t' \approx 0$ pour que l'intégrale soit non nulle. Ceci implique que le coefficient $\dot{b}_n(t)$ a une mémoire très courte des états précédents $b_n(t')$. On peut donc remplacer $b_n(t')$ par $b_n(t)$ dans notre équation, ce qui nous permet de le retirer de l'intégrale temporelle. On a écrit alors :

$$-\frac{b_n(t)}{\hbar^2}\int dE K(E)\int_0^t dt' e^{i\frac{(\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E\pm\omega_{\vec{Q}j})(t-t')}{\hbar}}. \tag{3.53}$$

Or, l'intégrale temporelle n'est rien d'autre qu'une transformée de Fourier de la fonction d'Heaviside, ce qui donne :

$$\lim_{t\to\infty}\int_0^t e^{i\frac{(\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E\pm\omega_{\vec{Q}j})(t-t')}{\hbar}}dt' = \hbar\Big[iP\Big(\frac{1}{\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E\pm\omega_{\vec{Q}j}}\Big)+\pi\delta(\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E\pm\omega_{\vec{Q}j})\Big]. \tag{3.54}$$

où P désigne la partie principale. Bien sûr, on n'a pas besoin de laisser le temps tendre vers l'infini pour utiliser cette identité. Il est suffisant que $\frac{\hbar}{t}$ soit bien plus petit que la largeur spectrale de $K(E)$. On a alors l'intégrale :

$$-\frac{b_n(t)}{\hbar^2}\int dE K(E)\hbar\Big[iP\Big(\frac{1}{\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E\pm\omega_{\vec{Q}j}}\Big)+\pi\delta(\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E\pm\omega_{\vec{Q}j})\Big], \tag{3.55}$$

qui nous donne l'expression :

$$b_n(t)\Big[-\underbrace{\frac{\pi}{\hbar}K(\varepsilon_{n\vec{K}_i}\pm\omega_{\vec{Q}j})}_{\frac{\Gamma}{2}}-\underbrace{\frac{i}{\hbar}P\int dE\frac{K(E)}{\varepsilon_{n\vec{K}_i}-E\pm\omega_{\vec{Q}j}}}_{-i\frac{\langle E_{SE}\rangle}{\hbar}}\Big]. \tag{3.56}$$

Regroupant les équations (3.56), (3.50) et (3.49) dans l'équation (3.42) on obtient enfin le coefficient de l'état considéré :

$$\langle \dot{b}_n \rangle = b_n(t)\Big[-\frac{\Gamma}{2} - \underbrace{i\frac{\langle E_{SE} \rangle}{\hbar} - i\frac{\langle V_{nn} \rangle}{\hbar}}_{i\frac{\delta E_{n\vec{K}_i}}{\hbar}} \Big], \tag{3.57}$$

qui a pour solution :

$$\langle b_n \rangle e^{-i\frac{\varepsilon_{n\vec{K}_i} t}{\hbar}} = e^{-\frac{\Gamma}{2}} e^{-i\frac{(\varepsilon_{n\vec{K}_i} + \delta E_{n\vec{K}_i})}{\hbar}}. \tag{3.58}$$

L'interaction électron-phonon à deux effets sur les états électroniques. Premièrement, les collisions avec les phonons viennent changer l'énergie propre du mode électronique. Cette correction est donnée par :

$$\delta E_{n\vec{K}_i} = \delta E_{n\vec{K}_i}(\mathrm{DW}) + \delta E_{n\vec{K}_i}(\mathrm{Fan}), \tag{3.59}$$

où,

$$\begin{aligned} \delta E_{n\vec{K}_i}(\mathrm{DW}) \quad = \quad & \frac{1}{2} \sum_{\kappa,\kappa',\vec{Q}j} \sqrt{\frac{\hbar^2}{M_\kappa M_{\kappa'} N^2 \omega^2_{\vec{Q}j}}} \langle \phi_{n\vec{K}_i} | \nabla_\kappa \nabla_{\kappa'} V | \phi_{n\vec{K}_i} \rangle : \vec{\xi}_\kappa(\vec{Q}j) \vec{\xi}_{\kappa'}(\vec{Q}j) \\ & \times e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}_{\kappa'} - \vec{R}_\kappa)} \big[\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle + \frac{1}{2} \big], \end{aligned} \tag{3.60}$$

et

$$\begin{aligned} \delta E_{n\vec{K}_i}(\mathrm{Fan}) \quad = \quad & \sum_{n'\vec{K}} \sum_{\kappa,\kappa',\vec{Q}j} \sqrt{\frac{\hbar^2}{4M_\kappa M_{\kappa'} N^2 \omega^2_{\vec{Q}j}}} \langle \phi_{n\vec{K}_i} | \vec{\xi}_\kappa(\vec{Q}j) \cdot \nabla_\kappa V | \phi_{n'\vec{K}} \rangle \times \\ & \langle \phi_{n'\vec{K}} | \vec{\xi}_{\kappa'}(\vec{Q}j) \cdot \nabla_{\kappa'} V | \phi_{n\vec{K}_i} \rangle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}_{\kappa'} - \vec{R}_\kappa)} \times \\ & \big[\frac{\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle}{\varepsilon_{n\vec{K}_i} - \varepsilon_{n'\vec{K}} + \omega_{\vec{Q}j}} + \frac{\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle + 1}{\varepsilon_{n\vec{K}_i} - \varepsilon_{n'\vec{K}} - \omega_{\vec{Q}j}} \big]. \end{aligned} \tag{3.61}$$

Dans l'expression du terme de self-énergie de Fan, nous avons transformé l'intégrale sur l'énergie et sur la zone de Brillouin en une somme sur tous les états électroniques

intermédiaires provenant du continuum d'états dans le cristal. On voit que pour la plus haute bande occupée, les dénominateurs dominant dans le terme de Fan sont positifs, car ils correspondent généralement au couplage intrabande. Ce terme contribue alors à l'accroissement en énergie de cet état. Au contraire, pour la bande la plus basse inoccupée, les dénominateurs dominants seront négatifs. Ainsi, le terme de Fan contribue à la diminution de la bande d'énergie interdite dans la plupart des semi-conducteurs. Le signe des termes interbandes peut varier selon les états intermédaires considérés, ils pourront donc contribuer à l'augmentation de la bande d'énergie interdite. De son côté, le terme de Debye-Waller est plus difficile à analyser, car sa seule dépendance sur l'énergie est obscurcie dans l'élément de matrice. De façon générale, il y aura une annulation partielle entre le terme de Debye-Waller et le terme de Fan. La dépendance en température est complètement contenue dans la distribution de Bose-Einstein $\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle$ décrivant la population des phonons pour ces deux termes. Ils vont donc mener à une variation monotone des niveaux électroniques en fonction de la température.

Le deuxième effet des collisions avec les phonons est de venir donner un temps de vie aux niveaux électroniques. Ceci vient refléter le fait que les états non perturbés ne sont plus de véritables états propres de l'hamiltonien. Ce temps de vie provient de la partie complexe de la self-énergie de Fan :

$$\begin{aligned}\frac{\Gamma}{2} &= \frac{1}{2\tau_{n\vec{K}_i}} = \sum_{n'\vec{K}} \sum_{\kappa,\kappa',\vec{Q}j} \sqrt{\frac{\hbar^2}{4M_\kappa M_{\kappa'} N^2 \omega^2_{\vec{Q}j}}} \langle \phi_{n\vec{K}_i} | \vec{\xi}_\kappa(\vec{Q}j) \cdot \nabla_\kappa V | \phi_{n'\vec{K}} \rangle \times \\ &\quad \langle \phi_{n'\vec{K}} | \vec{\xi}_{\kappa'}(\vec{Q}j) \cdot \nabla_{\kappa'} V | \phi_{n\vec{K}_i} \rangle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}_{\kappa'} - \vec{R}_\kappa)} \times \\ &\quad \left[\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle \delta(\varepsilon_{n\vec{K}_i} - \varepsilon_{n'\vec{K}} + \omega_{\vec{Q}j}) + (\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle + 1) \delta(\varepsilon_{n\vec{K}_i} - \varepsilon_{n'\vec{K}} - \omega_{\vec{Q}j}) \right], \quad (3.62)\end{aligned}$$

où $\tau_{n\vec{K}_i}$ est le temps de vie de l'état $n\vec{K}_i$. De façon similaire aux corrections à l'énergie propre de l'état non perturbé, on voit que le temps de vie de cet état ne dépend de la température qu'à travers la distribution de Bose-Einstein. De plus, on peut conclure que les éléments de matrices seront positifs puisqu'un temps de vie négatif n'est pas physique. Le temps de vie ne peut donc que décroître de façon monotone avec la température. De même, on peut voir que seulement les niveaux électroniques situés très près en énergie,

car la fréquence typique des phonons est de quelques meV, contribuent au temps de vie. Les très courts temps de vie sont donc associés à des zones d'énergies possédant de grandes densités d'états.

Dans la démonstration précédente, nous avons fait plusieurs approximations. La première étant celle de séparer la partie électronique et la partie ionique de la fonction d'onde, conformément à l'approximation adiabatique. Cette approximation aurait pu être utilisée de façon plus agressive pour négliger la partie temporelle du mouvement phononique. En effet, on considère des électrons évoluant de façon adiabatique dans un potentiel utilisant les positions atomiques comme des paramètres ne possédant pas de dépendance temporelle. On peut alors poser $u_\kappa(t) = u_\kappa$ et le potentiel ne dépend plus du temps. Dans ce cas, on peut voir que la seule différence avec la démonstration précédente est que les fréquences phononiques $\omega_{\vec{Q}j}$ ne seront plus incluses dans l'exponentielle du terme de self-énergie. On trouvera alors une expression simplifiée pour le terme de Fan :

$$\begin{aligned}\delta E_{n\vec{K}_i}(\text{Fan}) &= \sum_{n'\vec{K}} \sum_{\kappa,\kappa',\vec{Q}j} \sqrt{\frac{\hbar^2}{M_\kappa M_{\kappa'} N^2 \omega^2_{\vec{Q}j}}} \langle \phi_{n\vec{K}_i} | \vec{\xi}_\kappa(\vec{Q}j) \cdot \nabla_\kappa V | \phi_{n'\vec{K}} \rangle \times \\ &\quad \langle \phi_{n'\vec{K}} | \vec{\xi}_{\kappa'}(\vec{Q}j) \cdot \nabla_{\kappa'} V | \phi_{n\vec{K}_i} \rangle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}_{\kappa'} - \vec{R}_\kappa)} \frac{\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle + \frac{1}{2}}{\varepsilon_{n\vec{K}_i} - \varepsilon_{n'\vec{K}}}. \end{aligned} \tag{3.63}$$

De même, le temps de vie des états électroniques est maintenant donné par :

$$\begin{aligned}\frac{\Gamma}{2} &= \frac{1}{2\tau_{n\vec{K}_i}} = \sum_{n'\vec{K}} \sum_{\kappa,\kappa',\vec{Q}j} \sqrt{\frac{\hbar^2}{M_\kappa M_{\kappa'} N^2 \omega^2_{\vec{Q}j}}} \langle \phi_{n\vec{K}_i} | \vec{\xi}_\kappa(\vec{Q}j) \cdot \nabla_\kappa V | \phi_{n'\vec{K}} \rangle \times \\ &\quad \langle \phi_{n'\vec{K}} | \vec{\xi}_{\kappa'}(\vec{Q}j) \cdot \nabla_{\kappa'} V | \phi_{n\vec{K}_i} \rangle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}_{\kappa'} - \vec{R}_\kappa)} (\langle \hat{n}_{\vec{Q}j} \rangle + \frac{1}{2}) \delta(\varepsilon_{n\vec{K}_i} - \varepsilon_{n'\vec{K}}). \end{aligned} \tag{3.64}$$

L'équation du terme de self-énergie de Fan correspond à celle que nous aurions trouvée en utilisant la théorie des perturbations indépendantes du temps. Bien sûr, l'on n'aurait pas obtenu de temps de vie dans une telle approche.

On peut maintenant évaluer l'erreur engendrée par l'approximation adiabatique sur la variation en température des états électroniques des semi-conducteurs. En effet, cette

approximation a pour conséquence de nous faire négliger dans les dénominateurs la fréquence phononique. Elle est une très bonne approximation si la séparation moyenne en énergie entre les états électroniques est beaucoup plus grande que les fréquences des phonons associés. Ceci est certainement le cas dans la majorité des semi-conducteurs, car les fréquences des phonons sont typiquement de l'ordre de quelques meV alors que les différences entre les niveaux électroniques sont de l'ordre de quelques eV. Même dans le cas des transitions intrabandes, pour lesquels $n = n'$, cette approximation est généralement valide puisque la dispersion parabolique des bandes près des points critiques est suffisante pour que la variation des énergies propres électroniques devient plus grande que les énergies phononiques. Dans ce cas, l'erreur engendrée par les états situés trop près en énergie est petite, puisque ces états ont un poids statistique négligeable dans l'intégration sur toute la zone de Brillouin. Les erreurs engendrées par cette version plus forte de l'approximation adiabatique sont alors tout à fait acceptables.

Il est intéressant de remarquer que cette erreur est similaire à celle engendrée par la seconde approximation que nous avons faite pour le terme de self-énergie : on a négligé le couplage entre les états du continuum dans l'équation (3.39). Pour considérer ce terme, on peut imaginer un algorithme autocohérent remplaçant le résultat de $b_n(t)$ dans l'équation (3.40) et en insérant ceci dans l'équation (3.39). On peut alors résoudre de nouveau l'équation (3.38) pour obtenir un nouveau $b_n(t)$. On recommence alors cette itération. Cette procédure va aussi corriger la troisième approximation que l'on a faite dans le traitement du terme de self-énergie de Fan, soit celle de supprimer la mémoire sur les états $b_n(t')$, car on découpera le temps en tranches de plus en plus fines. Cette procédure autocohérente induit, à la première étape, des corrections du troisième ordre. Chaque fois que l'on recommencera la procédure, on obtiendra des corrections d'un ordre supérieur. Le résultat final sera d'obtenir des dénominateurs de la forme :

$$\delta E_{n\vec{K}_i}(\text{Fan}) \propto \frac{1}{\varepsilon_{n\vec{K}_i} - \varepsilon_{n'\vec{K}} - \delta E_{n'\vec{K}} \pm \omega_{\vec{Q}j}}. \tag{3.65}$$

On peut se convaincre facilement que ceci forme une théorie pleinement autocohérente : le dénominateur contient la différence entre l'énergie de l'état que l'on considère et

l'énergie "réelle" de l'état intermédiaire, c'est-à-dire l'énergie de cet état incluant la correction provenant de l'interaction électron-phonon. En ayant négligé ce terme, d'ordre supérieur, nous avons donc induit dans le dénominateur une erreur qui est aussi de l'ordre de quelques meV. Cette approximation n'a donc pas introduit une erreur appréciable pour la majorité des systèmes semi-conducteurs.

3.3.2 La règle de somme acoustique

Il y eut dans la littérature un grand débat sur l'importance relative du terme de Debye-Waller et de self-énergie de Fan. Les premiers calculs basés sur l'approche de Fan [35, 53] montrèrent que l'on pouvait seulement considérer ce terme pour obtenir une description adéquate de la variation en température des semi-conducteurs. Un peu plus tard, les calculs basés sur la méthode d'Antoňcik à base des facteurs de forme de Debye-Waller, expliquée à la section 3.4.2, montrèrent au contraire que la méthode de Fan n'était pas nécessaire et que l'on pouvait obtenir une description adéquate seulement avec le terme de Debye-Waller. On a donc cru que ces deux formalismes étaient équivalents.

Bien sûr, ceci n'est pas le cas. Comme on l'a vu précédemment, le terme de Debye-Waller ne possède pas de partie temporelle et il conserve donc les états électroniques non perturbés. De son côté, le terme de self-énergie de Fan possède une partie temporelle qui mélange les états électroniques. Ainsi, l'électron n'est plus une bonne représentation du quantum de charge dans le cristal. Ceci vient donner un temps de vie associé aux niveaux électroniques non perturbés. Il est donc clair que ces deux méthodes ne donnent pas la même description de l'interaction électron-phonon. L'apparente équivalence de ces deux méthodes était en grande partie attribuable à la trop grande flexibilité des pseudopotentiels semi-empiriques. Chaque fois qu'une des deux méthodes ne donnait pas le bon résultat, on blâmait le pseudopotentiel et on le changeait pour reproduire l'expérience. Ainsi, avec chacune de ces théories incomplètes, on arrivait à reproduire de façon adéquate les résultats expérimentaux dans la majorité des cas.

Il est incorrect de négliger un de ces deux termes. Ceci est visible dans notre démonstration puisque les deux termes contribuent au même ordre de correction. Par contre, le

terme de Debye-Waller peut être difficile à calculer, car il nécessite la deuxième dérivée du potentiel. Les quantités $\frac{\partial V}{\partial R}$ et $\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}$ doivent être calculées de façon autocohérente en tenant compte de la réorganisation de la charge induite par les déplacements atomiques. Il est toujours ardu de calculer des dérivées, surtout d'ordre supérieur, car le bruit numérique devient de plus en plus dominant. Pour obtenir ces quantités, il faut donc calculer de façon très précise le potentiel qui dépend de la configuration électronique pour obtenir des résultats fiables. C'est pour cette raison que le terme de Debye-Waller est négligé dans les premières études.

Allen et Heine [5] sont les premiers à démontrer que ces deux termes sont reliés par une relation analogue à la règle de somme acoustique. Ils démontrent ainsi que l'on ne peut pas négliger un de ces deux termes et que ces deux termes tendent en général à s'annuler. De même, les auteurs développent une approximation du terme de Debye-Waller conservant cette règle de somme. Avec cette approximation, il est possible d'exprimer le terme de Debye-Waller en utilisant seulement les premières dérivées du potentiel. Ce résultat fut la contribution majeure de cette publication et il fut responsable de la popularité de la méthode de Allen-Heine-Cardona.

On a vu précédemment que l'approximation adiabatique nous permettait d'écrire les corrections aux états propres électroniques à partir de la théorie des perturbations indépendantes du temps. On peut alors écrire la variation des énergies propres électroniques sous la forme :

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_{n\vec{K}} &= \sum_{\alpha,\beta,\kappa,\kappa'} \Bigg\{ \frac{1}{2} \Big\langle n\vec{K} \Big| \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha(\kappa)\partial R_\beta(\kappa')} \Big| n\vec{K} \Big\rangle \\ &+ \sum_{n'\vec{K}'} \frac{\Big\langle n\vec{K} \Big| \frac{\partial V}{\partial R_\alpha(\kappa)} \Big| n'\vec{K}' \Big\rangle \Big\langle n'\vec{K}' \Big| \frac{\partial V}{\partial R_\beta(\kappa')} \Big| n\vec{K} \Big\rangle}{\varepsilon_{n\vec{K}} - \varepsilon_{n'\vec{K}'}} \Bigg\} \Big\langle u_\alpha(\kappa) u_\beta(\kappa') \Big\rangle, \end{aligned} \tag{3.66}$$

où α et β sont des composantes cartésiennes. Sous cette forme, les corrections sont proportionnelles à la moyenne thermique des carrés des déplacements atomiques. Or, au centre de la zone, les phonons acoustiques se réduisent à des translations rigides du cristal. Ces déplacements ne peuvent évidemment pas changer les propriétés du cristal. Il faut donc que l'équation (3.66) s'annule pour ce genre de déplacement. Supposons que

chaque atome est déplacé uniformément d'une petite distance $u'_\alpha(\kappa) = u_\alpha(\kappa) + \delta u_\alpha$. Si nous remplaçons cette expression dans l'équation, on obtient :

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{K}} = \sum_{\alpha,\beta,\kappa,\kappa'} \Big\{ \Big\} \Big(\big\langle u_\alpha(\kappa) u_\beta(\kappa') \big\rangle + \delta u_\alpha \delta u_\beta \Big), \tag{3.67}$$

où le terme entre accolades est le même que dans l'équation (3.66). L'énergie des états électroniques change donc d'une quantité proportionnelle au carré des déplacements du cristal en entier. Ceci ne peut pas être le cas. Il faut donc que la quantité entre accolades s'annule. En utilisant le caractère hermitien des éléments de matrices et le fait que cette relation doit être valide pour tous les types de déplacements $\alpha\beta$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{\kappa'} \Big\{ \big\langle n\vec{K} | \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha(\kappa) \partial R_\beta(\kappa')} | n\vec{K} \big\rangle + \sum_{n'\vec{K}'} \frac{\big\langle n\vec{K} | \frac{\partial V}{\partial R_\alpha(\kappa)} | n'\vec{K}' \big\rangle \big\langle n'\vec{K}' | \frac{\partial V}{\partial R_\beta(\kappa')} | n\vec{K} \big\rangle}{\varepsilon_{n\vec{K}} - \varepsilon_{n'\vec{K}'}} \\ & + \sum_{n'\vec{K}'} \frac{\big\langle n\vec{K} | \frac{\partial V}{\partial R_\beta(\kappa')} | n'\vec{K}' \big\rangle \big\langle n'\vec{K}' | \frac{\partial V}{\partial R_\alpha(\kappa)} | n\vec{K} \big\rangle}{\varepsilon_{n\vec{K}} - \varepsilon_{n'\vec{K}'}} \Big\}. \end{aligned} \tag{3.68}$$

Cette condition garantit que l'équation (3.66) s'annule lorsque $Q \to 0$ si les déplacements $u_\alpha(\kappa)$ représentent des modes acoustiques. Elle est donc l'analogue de la règle de somme acoustique garantissant que les modes acoustiques possèdent des fréquences nulles au centre de la zone. On voit donc que l'invariance sous translation garantit que les termes de Debye-Waller et de Fan sont du même ordre de grandeur et qu'ils ont tendance à s'annuler. Les études utilisant seulement un de ces termes avaient donc tendance à surestimer l'importance des phonons acoustiques au centre de la zone. L'équation (3.68) nous permet alors de construire une approximation plus valide pour le terme de Debye-Waller. Si nous supposons que le terme de Debye-Waller est diagonal, nous pouvons alors écrire :

$$\begin{aligned} \big\langle n\vec{K} | \frac{\partial^2 V}{\partial R_\alpha(\kappa) \partial R_\beta(\kappa)} | n\vec{K} \big\rangle = & \sum_{\kappa'} \Big\{ \sum_{n'\vec{K}'} \frac{\big\langle n\vec{K} | \frac{\partial V}{\partial R_\alpha(\kappa)} | n'\vec{K}' \big\rangle \big\langle n'\vec{K}' | \frac{\partial V}{\partial R_\beta(\kappa')} | n\vec{K} \big\rangle}{\varepsilon_{n\vec{K}} - \varepsilon_{n'\vec{K}'}} \\ & + \sum_{n'\vec{K}'} \frac{\big\langle n\vec{K} | \frac{\partial V}{\partial R_\beta(\kappa')} | n'\vec{K}' \big\rangle \big\langle n'\vec{K}' | \frac{\partial V}{\partial R_\alpha(\kappa)} | n\vec{K} \big\rangle}{\varepsilon_{n\vec{K}} - \varepsilon_{n'\vec{K}'}} \Big\}. \end{aligned} \tag{3.69}$$

On a réécrit les éléments diagonaux du terme de Debye-Waller en utilisant seulement des dérivées du potentiel au premier ordre. Cette approximation s'appelle l'approximation des ions rigides, car elle est l'analogue d'écrire le potentiel comme une somme de potentiels atomiques $V_{nb} = \sum_\kappa V(r - R_\kappa)$ qui ne sont pas modifiés par le mouvement atomique. On aura alors que les deuxièmes dérivées de ce genre de potentiel seront nulles, sauf pour les termes diagonaux impliquant seulement les déplacements d'un seul atome. L'approximation des ions rigides néglige les variations induites dans les champs coulombiens locaux. On peut écrire la variation du potentiel non blindé comme étant :

$$V_{nb}^{(1)} = \sum_\kappa u_\kappa \cdot \nabla_{R_\kappa} V(r - R_\kappa). \tag{3.70}$$

On peut utiliser la théorie du blindage diélectrique pour calculer le potentiel autocohérent ressenti par les électrons, c'est-à-dire le potentiel qui incorpore les effets de réorganisation des électrons causés par le déplacement atomique. Les composantes de Fourier de ce potentiel sont simplement :

$$V^{(1)}(\vec{Q} + \vec{G}) = \sum_{\vec{G}'} \varepsilon^{-1}_{\vec{G}\vec{G}'} V_{nb}^{(1)}(\vec{Q} + \vec{G}'), \tag{3.71}$$

où $\varepsilon^{-1}_{\vec{G}\vec{G}'}$ est l'inverse de la fonction diélectrique statique qui représente le blindage dû aux électrons de valence. Les éléments hors diagonaux de la fonction diélectrique contiennent l'information sur les champs locaux dans le cristal. La règle de somme acoustique impose que ces éléments soient non nuls pour les semi-conducteurs et les isolants alors que dans les métaux le blindage est assez efficace pour annuler ces termes. La deuxième dérivée du potentiel autocohérent est alors donnée par :

$$V^{(2)}(\vec{Q} + \vec{G}) = u_{\kappa'} \cdot \nabla_{R_{\kappa'}} \Big[\sum_{\vec{G}'} \varepsilon^{-1}_{\vec{G}\vec{G}'} V_{nb}^{(1)}(\vec{Q} + \vec{G}') \Big]. \tag{3.72}$$

Tous les termes hors diagonaux proviennent alors des changements de la matrice diélectrique. Donc, l'approximation des ions rigides vient négliger la variation dans les termes non diagonaux de la matrice diélectrique autour d'un atome induite par le déplacement

d'un atome voisin. Cette approximation est valide pour les cristaux non polaires et pour lesquels il n'y a pas de liens hautement covalents, comme le Si, le Ge et le diamant. De leur côté, les semi-conducteurs polaires et les cristaux ioniques peuvent être très mal simulés par cette approximation.

Cette approximation nous permet de remplacer l'équation (3.69) dans l'équation (3.66). En passant dans la représentation des phonons pour les déplacements atomiques, et en utilisant la relation de Bloch pour les fonctions d'onde électroniques, on obtient alors les équations finales :

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_{n\vec{K}} &= \sum_{\vec{Q}j}\frac{\partial\varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}}\left(\langle n_{\vec{Q}j}\rangle+\frac{1}{2}\right)\\ &= \sum_{\vec{Q}j}\Big[\frac{\partial\varepsilon_{n\vec{K}}(\mathrm{DW}^{\mathrm{diag}})}{\partial n_{\vec{Q}j}}+\frac{\partial\varepsilon_{n\vec{K}}(\mathrm{Fan})}{\partial n_{\vec{Q}j}}\Big]\left(\langle n_{\vec{Q}j}\rangle+\frac{1}{2}\right)\end{aligned} \tag{3.73}$$

avec :

$$\begin{aligned}\frac{\partial\varepsilon_{n\vec{K}}(\mathrm{DW}^{\mathrm{diag}})}{\partial n_{\vec{Q}j}} &= -\frac{\hbar}{N\omega_{\vec{Q}j}}\sum_{\substack{\kappa,\kappa'\\ n',\vec{Q}j\\ \alpha\beta}}\frac{\langle\phi_{n\vec{K}}|\nabla_{\kappa,\alpha}V|\phi_{n'\vec{K}}\rangle\langle\phi_{n'\vec{K}}|\nabla_{\kappa'\beta}V|\phi_{n\vec{K}}\rangle}{\varepsilon_{n\vec{K}}-\varepsilon_{n'\vec{K}}}\times\\ &\quad\Big[\frac{\vec{\xi}_\alpha(\kappa,\vec{Q}j)\vec{\xi}_\beta(\kappa,-\vec{Q}j)}{M_\kappa}+\frac{\vec{\xi}_\alpha(\kappa',\vec{Q}j)\vec{\xi}_\beta(\kappa',-\vec{Q}j)}{M_{\kappa'}}\Big],\end{aligned} \tag{3.74}$$

et

$$\begin{aligned}\frac{\partial\varepsilon_{n\vec{K}}(\mathrm{Fan})}{\partial n_{\vec{Q}j}} &= \frac{\hbar}{N\omega_{\vec{Q}j}}\sum_{\substack{\kappa,\kappa'\\ n',\vec{Q}j}}\sqrt{\frac{1}{M_\kappa M_{\kappa'}}}\langle\phi_{n\vec{K}}|\vec{\xi}_\kappa(\vec{Q}j)\cdot\nabla_\kappa V|\phi_{n'\vec{K}+\vec{Q}}\rangle\times\\ &\quad\frac{\langle\phi_{n'\vec{K}+\vec{Q}}|\vec{\xi}_{\kappa'}(-\vec{Q}j)\cdot\nabla_{\kappa'}V|\phi_{n\vec{K}}\rangle e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{\tau}_{\kappa'}-\vec{\tau}_\kappa)}}{\varepsilon_{n\vec{K}}-\varepsilon_{n'\vec{K}+\vec{Q}}}.\end{aligned} \tag{3.75}$$

Les équations (3.73), (3.74) et (3.75) forment le modèle de Allen-Heine-Cardona pour la variation en température des niveaux électroniques. Ces équations rendent explicite l'annulation partielle entre ces deux termes puisque le terme de Debye-Waller est main-

tenant négatif. Il faut mentionner que l'équation (3.64) qui donne les temps de vie respecte la règle de somme acoustique si l'on considère qu'un état ne peut pas être couplé avec lui-même. On n'a donc pas besoin de la modifier pour l'incorporer dans le modèle. Les erreurs induites par l'approximation supplémentaire des ions rigides proviennent de l'exclusion des termes non diagonaux du terme de Debye-Waller, qui sont donnés par :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}(\mathrm{DW}^{\mathrm{non-diag}})}{\partial n_{\vec{Q}j}} &= \frac{\hbar}{2N\omega_{\vec{Q}j}} \sum_{\substack{\kappa,\kappa' \\ n' \\ \alpha\beta}} \left\langle \phi_{n\vec{K}} | \nabla_{\kappa,\alpha} \nabla_{\kappa',\beta} V | \phi_{n\vec{K}} \right\rangle \times \\ &\quad \Bigg\{ \frac{\vec{\xi}_\alpha(\kappa,\vec{Q}j)\vec{\xi}_\beta(\kappa',-\vec{Q}j)}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{R}_{\kappa'}-\vec{R}_\kappa)} \\ &\quad - \frac{1}{2}\Big[\frac{\vec{\xi}_\alpha(\kappa,\vec{Q}j)\vec{\xi}_\beta(\kappa,-\vec{Q}j)}{M_\kappa} + \frac{\vec{\xi}_\alpha(\kappa',\vec{Q}j)\vec{\xi}_\beta(\kappa',-\vec{Q}j)}{M_{\kappa'}} \Big] \Bigg\}. \end{aligned} \tag{3.76}$$

Ces termes ont une forme simple et ils dépendent de la dérivée deuxième du potentiel autocohérent. Si l'on calculait avec assez de précision cette seconde dérivée, on pourrait inclure ces termes et obtenir une théorie complète qui obéit toujours intrinsèquement à la règle de somme acoustique donnée par l'équation (3.68). La section 5.4.1.2 présente une étude, la première de ce genre, de l'importance de ces termes dans les molécules diatomiques.

3.3.3 Analyse du modèle de Allen-Heine-Cardona

La forme de l'équation (3.73) est assez simple : la dépendance en température est incluse dans la distribution de Bose-Einstein $\left\langle n_{\vec{Q}j} \right\rangle$ et le terme constant $\frac{1}{2}$ représente la contribution du mouvement point zéro des atomes. Le facteur $\frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}}$ représente donc une constante décrivant l'interaction électron-phonon. Les équations (3.74) et (3.75) montrent que cette constante est différente pour chacun des modes $\vec{Q}j$ des phonons et elle dépend des éléments de matrices de transitions virtuelles induites par la perturbation. La correction induite par le mouvement point zéro sur les états électroniques est donc simplement la moitié de la somme de toutes les constantes décrivant l'interaction électron-phonon. De même, la dépendance en température est leur somme pondérée par

l'occupation des états phononiques à la température choisie.

Pour acquérir une compréhension physique de la nature de l'interaction électron-phonon, il est pratique de visualiser l'importance de chacun des modes aux sommes discutées précédemment. Pour cela, on peut construire la fonction spectrale $g^2F(n\vec{K},E)$ représentant la contribution des modes phononiques d'énergie E à la variation de l'énergie des modes électroniques $n\vec{K}$. Cette fonction spectrale est donnée par la densité d'états phononiques multipliée par le couplage associé à chacun des modes :

$$g^2F(n\vec{K},E) = \sum_{\vec{Q}j} \frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}} \delta(E - \hbar\omega_{\vec{Q}j}). \tag{3.77}$$

Un exemple de fonction spectrale calculée pour la plus haute bande de valence occupée du silicium est présenté dans la figure 3.3. Cette fonction nous permet de voir directement les modes les plus importants, qui dans ce cas, sont les modes optiques près du centre de la zone, situés aux alentours de 63 meV, et les modes acoustiques entrent 5 et 15 meV. De même, on voit que la règle de somme acoustique est respectée puisqu'il n'y a aucune contribution provenant des modes acoustiques du centre de la zone qui sont situés à 0 meV.

On peut alors écrire la variation totale de l'énergie propre électronique en fonction de la fonction spectrale :

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{K}} = \int dE g^2F(n\vec{K},E)\big(\langle n_E\rangle + \frac{1}{2}\big). \tag{3.78}$$

C'est à partir de cette équation que Pässler a commencé son analyse pour trouver une expression simplifiée pour son modèle. On voit que la fonction spectrale n'est pas polynomiale, mais que seule sa moyenne importe pour le mouvement point zéro. De même, à haute température la distribution de Bose-Einstein se réduit simplement à $\frac{k_BT}{E}$. La pente de la section linéaire à haute température est donc déterminée par le moment de premier ordre de la fonction spectrale, tout comme dans l'analyse de Pässler qui détermine ses quantités directement de l'expérience. Par contre, la dépendance en T^p à basse température trouvée par Pässler provient de son approximation que la fonction spectrale

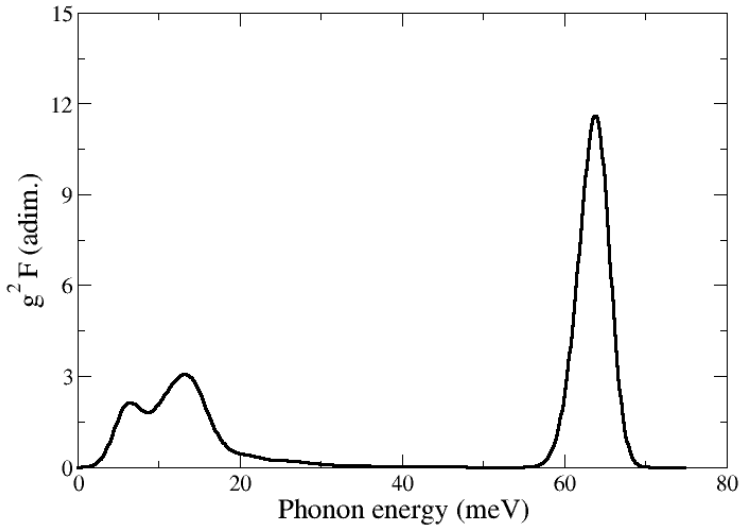

Figure 3.3 – Fonction spectrale pour la plus haute bande de valence du silicium au point Γ calculée avec la méthode DFPT.

$g^2F(n\vec{K},E)$ est polynomiale sur toute la plage d'énergie.

La limite à basse température du modèle d'Allen-Heine-Cardona peut être facilement déterminée sans l'utilisation d'approximation sur la forme de la fonction spectrale. On commence par ignorer les branches optiques qui possèdent toujours une fréquence finie dans toute la zone de Brillouin et donc leurs contributions deviennent exponentiellement petites $e^{-\beta E}$ lorsque l'on considère de basses températures. On a définit $\beta = \frac{1}{k_B T}$. De même, les seuls modes acoustiques qui vont contribuer à l'intégrale de l'équation (3.78) seront ceux possédant les plus petites énergies, c'est-à-dire les modes acoustiques près du centre de la zone. Pour ces modes, on peut remplacer leur relation de dispersion par une relation linéaire $\omega_{\vec{Q}j} = V_c Q$, où V_c est la vitesse du son dans le cristal. Pour des cristaux non cubiques, la vitesse du son peut dépendre de la direction $V_c = V_c(\hat{Q})$ mais, pour la simplicité, on va seulement considérer les cristaux avec suffisamment de symétries, c'est-à-dire des cristaux cubiques, dans notre démonstration. On obtient alors

une expression de la forme :

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{K}} = \sum_{j=acoustique} \int \frac{d\vec{Q}}{(2\pi)^3} \frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}} \langle n_{\vec{Q}j} \rangle, \tag{3.79}$$

où on peut réaliser l'intégration en coordonnée sphérique $d\vec{Q} = Q^2 dQ d\Omega$:

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{K}} = \sum_{j=acoustique} \int \frac{Q^2 dQ d\Omega}{(2\pi)^3} \frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}} \frac{1}{e^{\beta V_c Q} - 1}. \tag{3.80}$$

On peut maintenant faire l'intégration sur la direction Ω et on change les coordonnées pour $x = \beta V_c Q$,

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{K}} = \sum_{j=acoustique} \frac{1}{2\pi^2 [\beta V_c]^3} \int x^2 dx \frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}} \frac{1}{e^x - 1}. \tag{3.81}$$

Reste maintenant à déterminer la dépendance en Q des constantes décrivant l'interaction électron-phonon $\frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}}$. Pour cela, on se souvient que la règle de somme acoustique nous garantit que ces constantes doivent s'annuler au centre de la zone pour les modes acoustiques. Si l'on écrit ces éléments de matrice comme une série de Taylor, ils doivent minimalement être proportionnel à $\omega_{\vec{Q}j}$. Ainsi, on prend $\frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}} = K_{el-ph}^{n\vec{K},j} V_c Q$. Si on remplace cela dans notre intégrale, on obtient :

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{K}} = \sum_{j=acoustique} \frac{K_{el-ph}^{n\vec{K},j} T^4}{2\pi^2 [k_B V_c]^4} \int x^3 dx \frac{1}{e^x - 1}. \tag{3.82}$$

Cette dernière expression nous permet de voir que la règle de somme acoustique impose que la fonction spectrale à basse énergie est proportionnelle à E^3. Ceci peut être vérifié directement sur les fonctions spectrales calculées. De même, l'analyse de Pässler, discutée à la section 2.2.3, devrait donner un paramètre $p = \nu + 1 = 4$, mais comme p est un paramètre ajusté sur les résultats expérimentaux sur toute la gamme de température, il est trouvé inférieur et dépendant du matériau considéré. On peut terminer la démonstration précedente en notant que l'intégrale est la même que celle réalisée dans le modèle

de Debye pour la chaleur spécifique :

$$\int_0^\infty x^3 dx \frac{1}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \tag{3.83}$$

où l'on peut intégrer sur tout les x car le ratio tend vers zéro assez rapidement. On a donc :

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{K}} = \sum_{j=acoustique} \frac{\pi^2 K_{el-ph}^{n\vec{K},j} T^4}{30[k_B V_c]^4}. \tag{3.84}$$

Le modèle de Allen-Heine-Cardona prédit donc une relation en T^4 pour la variation des énergies électroniques à basse température. Ce résultat fut proposé pour la première fois par Cardona [28] qui utilisa des mesures ultraprécises de l'absorption dans le silicium pour le démontrer expérimentalement. On devrait abandonner les modèles de Varshni et de Viña pour privilégier le modèle de Pässler avec $p = 4$. Par contre, suivant la logique de Pässler, quatre paramètres ajustables sont nécessaires pour reproduire les résultats expérimentaux sur toute la gamme de température. On devrait donc abandonner ce modèle. Je propose donc un modèle empirique possédant quatre paramètres et qui possède le bon comportement à faible tempérautre. On pourrait considérer un modèle simplifié de la forme :

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{K}}(T) = \varepsilon_{n\vec{K}}(0) - \frac{\gamma T^4}{T^3 + \alpha T^2 + \beta}, \tag{3.85}$$

qui est très similaire au modèle de Varshni mais qui redonne le bon comportement à basse température. La possible dépendance en T dans le dénominateur est négligée pour conserver seulement quatre paramètres, on pourrait ainsi comparer son efficacité directement avec l'expression de Pässler. On ne pouvait pas négliger le terme en T^2, car c'est lui qui est responsable de la correction provenant du mouvement point zéro, comme on peut le voir dans la limite à haute température :

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{K}}(T \to \infty) = \varepsilon_{n\vec{K}}(0) - \gamma T + \gamma\alpha. \tag{3.86}$$

Cette limite correspond bien à celle trouvée pour le modèle de Pässler. On peut donc interpréter γ comme étant la pente à haute température déterminée par la somme pondérée

de l'équation (3.73). De même, le paramètre α correspond à la température à laquelle la correction du point zéro n'est plus dominant, donné par Θ_p dans le modèle de Pässler. Quant à lui, le paramètre β détermine une température intermédiaire à laquelle la dépendance en T^4 n'est plus valide, mais où la relation linéaire n'est pas encore atteinte, ce qui n'a pas d'analogue dans les autres modèles.

3.4 Revue de la littérature théorique sur le calcul de la variation en température de la bande d'énergie interdite dans les semi-conducteurs

Avant de discuter des résultats obtenus par un traitement ab initio du modèle de Allen-Heine-Cardona, on va faire un survol de la littérature sur les méthodes théoriques élaborées pour explorer la variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs. Ceci permettra de mettre en contexte les travaux réalisés durant mon doctorat et de mieux apprécier ma contribution au domaine. La revue suivante n'est pas exhaustive, mais permet de dégager les grandes tendances qui ont animé la communauté.

La majorité des études de la littérature sont basées sur des techniques semi-empiriques, c'est-à-dire des méthodes incluant des paramètres ajustés directement sur l'expérience. Dans les études les plus anciennes [7, 35, 52, 53], ce sera surtout via l'incorporation des masses effectives expérimentales, des facteurs de Debye-Waller tirés de la diffraction de rayons X et des paramètres déterminant l'interaction électron-phonon comme des potentiels déformables obtenus en analysant les expériences. L'incertitude sur la plupart de ces paramètres est suffisante pour permettre de supposer que les prédictions théoriques décrivent bien les résultats expérimentaux. De même, les études plus récentes utiliseront des pseudopotentiels semi-empiriques qui sont ajustés pour reproduire plusieurs propriétés cristallines. La flexibilité de ces pseudopotentiels permet de toujours être en accord avec l'expérience. Ceci apportera une grande confusion dans la littérature. Pendant presque trente ans, on croira que la théorie de Fan et d'Antoňcik, qui est basé sur le blindage du pseudopotentiel par les facteurs de Debye-Waller, sont équivalentes ou au pire que l'une des deux est négligeable. Ce triste état des choses est le résultat de la non publication de plusieurs résultats clés, comme la thèse de Yu [151]. Pour une discussion de ceci,

voir l'article de Guenzer [66]. Lorsque les premières études démontrèrent l'incapacité de la théorie d'Antoňcik à expliquer les résultats expérimentaux, même en changeant le pseudopotentiel, on se rendit compte que ces deux termes sont complémentaires et on assista à l'élaboration du modèle de Allen-Heine-Cardona.

On discutera des applications de ce modèle, utilisant des pseudopotentiels semi-empiriques, à plusieurs semi-conducteurs. Les ressources numériques de l'époque étant limitées, ces études ont toujours considérées un petit nombre de bandes intermédiaires, correspondant à $n' \approx 30$ dans les équations (3.74) et (3.75). Mes résultats, présentés à la section 5.4, montrent que ce nombre d'états intermédiaires est insuffisant pour correctement décrire la variation des états électroniques. Ces calculs semi-empiriques nous serviront plus tard pour comparer mon implémentation du modèle d'Allen-Heine-Cardona dans la distribution ABINIT. Cette implémentation servira aussi à comparer la nouvelle méthode que je développe à la section 5.3.

Finalement, quelques études originales prenant une approche complètement opposée à celle étudiée jusqu'ici sont présentées à la fin de ce chapitre. Ces études, utilisant le théorème de Brooks, calculent les changements induits par l'interaction électron-phonon dans les énergies phononiques. À partir de ces quantités, ils peuvent calculer la variation de la bande d'énergie interdite en température. On verra que des artefacts numériques ont mené à des conclusions erronées dans ces articles.

3.4.1 La self-énergie de Fan

En 1950, Fan est le premier à évaluer de façon théorique l'influence de l'interaction électron-phonon dans la variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs [52, 53]. Utilisant une approche analogue à la méthode de Fröhlich [57], et aussi analogue à la démonstration décrite dans la section 3.3, Fan trouva l'équation :

$$\varepsilon_{n\vec{K}}(T) = \varepsilon^0_{n\vec{K}} + \sum_{n',j\vec{Q}} \frac{|M_j(n',\vec{K}+\vec{Q};n\vec{K})|^2 \left(n_{j\vec{Q}} + \frac{1}{2}\right)}{\varepsilon^0_{n\vec{K}} - \varepsilon^0_{n',\vec{K}+\vec{Q}}}, \tag{3.87}$$

où les éléments de matrices $M_j(n', \vec{K}+\vec{Q}; n\vec{K})$ sont les mêmes que celles dans l'équation (3.75) et dépendent uniquement de la dérivée du potentiel effectif en fonction des déplacements atomiques. En effet, cette dépendance correspond exactement au deuxième terme de l'expression dans le modèle de Allen-Heine-Cardona. Pour évaluer cette expression, Fan utilisa plusieurs approximations additionnelles. Il commença par supposer que les termes intrabandes dominent complètement, car les termes interbandes doivent nécessairement avoir des dénominateurs plus grands. Il élimine donc la somme sur les bandes intermédiaires n'. De même, pour évaluer les éléments de matrices, il utilise le modèle des ions déformables [130] pour calculer les propriétés dynamiques du réseau, ce qui mène à l'expression analytique :

$$M_j(n', \vec{K}+\vec{Q}; n\vec{K}) = \frac{1}{\sqrt{MN}} \frac{2i}{3} Q C_{n'} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{j\vec{Q}}}}, \tag{3.88}$$

où les C_n sont des constantes. Pour les énergies propres électroniques, il utilise le modèle des bandes paraboliques, dans lequel il utilise la masse d'un électron libre pour approximé la valeur des masses effectives du silicium et du germanium, puisque ces quantités ne sont pas connues à l'époque. Grâce à toutes ces approximations, Fan démontre que la variation en température devrait devenir linéaire à grande température, mais ne conclut pas sur son comportement à basse température. Le modèle donne un résultat très près de la valeur expérimentale pour la pente de la section linéaire de la variation de la bande interdite à grande température pour le silicium, mais ne fonctionne pas du tout pour le germanium, dont la variation est sous-estimée par un facteur de presque quatre. Les résultats de Fan sont résumés dans le tableau 3.I. L'accord avec l'expérience

Tableau 3.I – Tableau de la pente de la section linéaire de la variation en température à grande température calculée par Fan

Semi-conducteurs	Fan : $\frac{\partial E_G}{\partial T}$ $(10^{-4}\frac{eV}{K})$	Exp. : $\frac{\partial E_G}{\partial T}$ $(10^{-4}\frac{eV}{K})$
Si	-3.58	-3.6 [98]
Ge	-1.06	-4.22 [98]

dans le cas du silicium est probablement fortuit, provenant d'une annulation de plusieurs erreurs. Par contre, la sous-estimation importante de la variation dans le cas du germanium provient du choix des masses effectives, qui pour le germanium sont de $m_c^* = 1.6m$ et $m_v^* = 0.28m$. Des calculs plus raffinés réalisés par Cohen [35], utilisant une bande de conduction non parabolique pour le germanium et de meilleures relations de dispersions pour les phonons permirent de rétablir l'accord avec le germanium. Cet accord par contre provient de l'ajustement de paramètres associés aux potentiels de déformation ce qui ne permet pas de conclure sur la validité du modèle de Fan.

L'étude de la variation en température de la masse effective du silicium et du germanium avec le modèle de Fan fut réalisée par Vasileff [141]. Il ne considéra que les modes acoustiques à grande longueur d'onde car il argumente que les termes intervallées ne devraient pas être importants. Par contre, Adams [1] démontre que cette supposition n'est pas valide et qu'elle est la source majeure d'erreur dans le papier de Vasileff. Les variations trouvées par Vasileff pour les masses effectives ne concordent pas avec le comportement mesuré par Morin et Maita [111]. En effet, il trouve une diminution de la masse effective pour le silicium alors qu'une augmentation est mesurée expérimentalement. Une autre erreur faite par Vasileff est de négliger la dépendance en $\vec{Q}$ des éléments de matrices. Cette erreur mena à une dépendance parabolique de la variation en température de la bande d'énergie interdite à basse température. Il est important de noter que c'est la première prédiction du comportement en T^2 à basse température et que Varshni utilise cette étude, ainsi que celle d'Antoňcik que l'on verra dans la prochaine section, pour construire son modèle empirique. Les éléments de matrice dans l'article original de Fan possède la bonne dépendance en $\vec{Q}$ et ils auraient mené à une dépendance en T^4.

3.4.2 Les facteurs de forme de Debye-Waller

Les calculs de la variation en température de la bande d'énergie interdite basés sur le calcul de la self-énergie étaient fortement limités, à cette époque, par le manque de données expérimentales décrivant les relations de dispersion électronique et phononique ; des quantités telles que les masses effectives, les mobilités des porteurs ou la vitesse du son dans le cristal. Sans ces quantités, les auteurs étaient obligés d'estimer ces gran-

deurs physiques dans les matériaux sous considération, donnant à leur calcul un caractère imprécis et pouvant parfois jeter le doute sur leur rigueur. Pour s'affranchir de ses difficultés, Emil Antoňcik développa en 1955 [7] une approche alternative ne nécessitant pas la connaissance détaillée de ces relations de dispersion difficiles à mesurer. Il faut mentionner que cette technique est aussi souvent mentionnée dans la littérature comme la théorie de Brooks-Yu, pour les études poussées que Yu fit durant sa thèse doctorale en 1964 [151]. Par contre, ces travaux ne furent pas publiés. Se basant sur les résultats de l'étude des pics de Laue et de Bragg dans la diffraction des rayons X, il proposa que les vibrations atomiques aient comme conséquence de venir blinder le potentiel ionique responsable de l'émergence de la bande d'énergie interdite. Il montra que cette dépendance à une expression simple, qui ne dépend que du carré des déplacements ioniques moyens. Ainsi, au lieu de calculer la variation en température de la bande d'énergie interdite comme une perturbation sur les états électroniques du cristal fixe, on peut calculer directement les états électroniques du cristal oscillant en utilisant un potentiel dont l'intensité diminue avec la température.

Pour des électrons dans un champ périodique faible, la bande d'énergie interdite ouverte au plan de Bragg est donnée par [10] :

$$E_G = \text{const}\,|V_K| \tag{3.89}$$

où V_K est la transformée de Fourier du potentiel cristallin qui, si nous choisissons le potentiel comme une superposition des potentiels des différents ions situés aux sites $\vec{X}_i$ dans la première zone de Wigner-Seitz, $V(\vec{r}) = \sum_i V_i(|\vec{r} - \vec{X}_i|)$, peut s'écrire comme :

$$V_K = \frac{1}{\Omega}\sum_i e^{i\vec{K}\cdot\vec{X}_i}\int e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}V_i(r)d\tau = \sum_i f_i e^{i\vec{K}\cdot\vec{X}_i}. \tag{3.90}$$

L'expression pour V_K fut dérivée en considérant que les ions du réseau cristallin sont fixes à leur site dans le réseau de Bravais. Si nous considérons le mouvement oscillatoire de ces ions, on peut considérer que les électrons évolueront dans un champ moyen créé par les ions mobiles du réseau. Cette supposition est valide lorsque le temps de vie

électronique est supérieur à une période de vibration des phonons, ce qui est vrai dans la majorité des cas, sauf dans la limite des longs vecteurs d'onde pour les phonons acoustiques. Par contre, on a vu que la règle de somme acoustique impose que ces phonons ne contribuent pas à la variation en température.

Tout comme pour la diffusion des rayons X et des neutrons, on peut voir que les oscillations atomiques peuvent être pris en compte en incorporant la position instantanée de l'ion, $\vec{X} = \vec{X}_i + \vec{u}_i$, dans l'équation (3.90). On aura donc,

$$\left\langle V_K \right\rangle = \sum_i f_i e^{i\vec{K}\cdot\vec{X}_i} \left\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{u}_i} \right\rangle, \tag{3.91}$$

où $\vec{Q}$ est le vecteur d'onde associé à un phonon. On a fait la supposition que le potentiel $V(r)$ n'est pas influencé par l'oscillation des ions puisque nous n'avons pas changer la définition de f_i. Ceci n'est pas le cas, comme on l'a vu dans la section sur l'approximation adiabatique, le potentiel effectif se modifiera à chaque instant du mouvement ionique. En fait, ces corrections au potentiel proviennent des termes de Fan, qui sont négligés dans cette approche. En faisant à la fois l'approximation adiabatique et harmonique, on obtient pour le terme $\left\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{u}_i} \right\rangle$ l'expression [10] :

$$\left\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{u}_i} \right\rangle = e^{-\frac{1}{2}\left\langle [\vec{Q}\cdot\vec{u}_i]^2 \right\rangle}, \tag{3.92}$$

alors que dans son article original, Antoňcik utilise l'expression approximée,

$$\left\langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{u}_i} \right\rangle = e^{-\frac{1}{2}Q^2\left\langle u_i^2 \right\rangle}, \tag{3.93}$$

en définissant $\left\langle u_i^2 \right\rangle$ comme la moyenne du carré des déplacements ioniques. C'est cette approximation qui mena à la prédiction d'une dépendance quadratique de la bande d'énergie interdite à basse température. On nomme l'exponentielle trouvée dans les équations précédentes le facteur de forme de Debye-Waller. Il faut remarquer que toute la dépendance en température est contenue dans la moyenne des déplacements ioniques. En effet, on s'attend à ce que les oscillations ioniques augmentent en amplitude à mesure

que la température est accrue. Ainsi, pour déterminer la dépendance en température de la bande d'énergie interdite, le seul ingrédient nécessaire est cette moyenne des carrés des déplacements ioniques. Le modèle d'Antoňcik est donc beaucoup plus simple et ne dépend pas de résultats expérimentaux indirects. D'ailleurs, les facteurs de formes de Debye-Waller peuvent être simplement mesurés grâce aux expériences de diffusion de rayons X ou de neutrons dont notre démonstration est l'analogue.

La dépendance en température de la moyenne du carré des déplacements ioniques peut être rendue explicite en passant par la relation de dispersion des phonons. De façon complètement analogue à l'équation (2.27), on peut écrire le déplacement du noyau i causé par le phonon de mode $\vec{Q}j$ par :

$$u_a(i|\vec{Q}j) = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_i\omega_{\vec{Q}j}}}\varepsilon_a(i|\vec{Q}j)e^{i\vec{Q}\cdot\vec{X}_i}(a^\dagger_{\vec{Q}j} + a_{-\vec{Q}j}), \tag{3.94}$$

et on peut obtenir le déplacement moyen de l'atome i en sommant sur les modes j et en intégrant sur toute la zone de Brillouin. Toutefois, on peut calculer la quantité,

$$\begin{aligned}
[\vec{Q}\cdot\vec{u}_i]^2 &= \int \sum_{a,b,j} Q_a Q_b u_a(i|\vec{Q}j)u_b^*(i|\vec{Q}j)d\vec{Q} \\
&= \int \sum_{a,b,j} Q_a Q_b \frac{\hbar\varepsilon_a(i|\vec{Q}j)\varepsilon_b(i|\vec{Q}'j')e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{X}_i-\vec{X}_j)}}{2N\sqrt{M_iM_j\omega_{\vec{Q}j}\omega_{\vec{Q}'j'}}}[a^\dagger_{\vec{Q}j}a^\dagger_{\vec{Q}'j'} + a^\dagger_{\vec{Q}j}a_{-\vec{Q}'j'} \\
&\qquad + a_{-\vec{Q}j}a^\dagger_{\vec{Q}'j'} + a_{-\vec{Q}j}a_{-\vec{Q}'j'}]d\vec{Q},
\end{aligned} \tag{3.95}$$

qui lorsqu'on utilise les relations de commutation bosoniques (2.25) et qu'on fait une moyenne thermique devient :

$$\left\langle[\vec{Q}\cdot\vec{u}_i]^2\right\rangle = \int \sum_{a,b,j} Q_a Q_b \frac{\hbar\varepsilon_a(i|\vec{Q}j)\varepsilon_b(i|\vec{Q}j)}{NM_i\omega_{\vec{Q}j}}(n_{\vec{Q}j} + \frac{1}{2})d\vec{Q}. \tag{3.96}$$

Antoňcik obtient une expression similaire dans son article, sauf qu'il lui manque le facteur Q_aQ_b dans son intégration. On peut donc écrire la variation de la bande d'énergie

en température :

$$E_G = \text{const}\,|V_K| = \sum_i f_i e^{i\vec{K}\cdot\vec{X}_i} e^{\int \sum_{a,b,j} Q_a Q_b \frac{\hbar\varepsilon_a(i|\vec{Q}j)\varepsilon_b(i|\vec{Q}j)}{NM_i\omega_{\vec{Q}j}}(n_{\vec{Q}j}+\frac{1}{2})d\vec{Q}}. \tag{3.97}$$

Supposons que tous les atomes sont identiques et que le cristal possède assez de symétries, on peut laisser tomber la somme sur les i et l'on obtient une expression beaucoup plus simple :

$$E_G = \text{const}\,|V_K| = E_G(0) e^{\int \sum_{a,b,j} Q_a Q_b \frac{\hbar\varepsilon_a(\vec{Q}j)\varepsilon_b(\vec{Q}j)}{NM\omega_{\vec{Q}j}} n_{\vec{Q}j} d\vec{Q}}, \tag{3.98}$$

où encore une fois $E_G(0)$ contient le mouvement du point zéro, c'est pourquoi on a retiré le terme $\frac{1}{2}$ de l'intégration. Si nous supposons que l'exposant est petit, nous pouvons prendre seulement le premier terme de la série de Taylor, $e^x \approx 1 + x$ pour écrire :

$$E_G = \text{const}\,|V_K| = E_G(0)(1 - \int \sum_{a,b,j} Q_a Q_b \frac{\hbar\varepsilon_a(\vec{Q}j)\varepsilon_b(\vec{Q}j)}{NM\omega_{\vec{Q}j}} n_{\vec{Q}j} d\vec{Q}). \tag{3.99}$$

Il est encore une fois évident que la dépendance en température provient de la distribution de Bose-Einstein décrivant la population des phonons. À basse température, cette intégrale prend la même forme que celle trouvée dans le modèle de Allen, Heine et Cardona ($\int q^3 n_{qj} dq$) qui nous mènera à une dépendance en T^4 de la bande d'énergie interdite. Comme on l'a déjà mentionné, l'article original d'Antoňcik n'incorporait pas le facteur $Q_a Q_b$ dans son intégrale, ce qui menait à une intégrale de la forme $\int q n_{qj} dq$ pour les basses températures, ce qui impliquait incorrectement une dépendance en T^2. Ce résultat vint confirmer l'analyse incorrecte faite par Vasileff à partir du modèle de Fan et servit de base pour le modèle empirique de Varshni.

Dans son article originel, Antoňcik propose aussi que dans une gamme de température intermédiaire, la dépendance en température devient linéaire ce qui correspond à la limite $T \to \infty$ de l'équation (3.99). Par contre, cette équation n'est valide que lorsque l'exposant, c'est-à-dire l'intégrale, peut-être considéré comme petit. Les déplacements moyens des atomes augmentent avec la température. Lorsque la température sera suffi-

sante, Antoňcik conclut que l'exposant ne pourra plus être considéré comme petit. On aura alors une dépendance exponentielle de la bande d'énergie interdite en température. Ceci constitue le comportement à grande température décrit par Antoňcik. On peut argumenter que l'exposant devrait toujours demeurer petit si le cristal n'est pas près d'une transition de phase. En effet, l'équation (3.92) nous montre que l'exposant est primordialement le carré du produit scalaire des déplacements atomiques et du vecteur d'onde du phonon associé. Le plus grand vecteur d'onde correspond à un vecteur primitif de la zone de Brillouin, ce qui signifie qu'il est environ l'inverse de la longueur de la cellule, $|Q| \approx \frac{1}{a_{cell}}$. Ainsi, pour que l'exposant ($\left\langle [\vec{Q} \cdot \vec{u}_i]^2 \right\rangle$) puisse devenir plus grand que l'unité, les déplacements atomiques doivent devenir plus grands que la cellule primitive. Dans ce cas, notre système ne pourra certainement plus être décrit comme un cristal et peut-être même pas comme un solide. La supposition à l'origine de cette méthode, c'est-à-dire que le potentiel est périodique, n'est plus valide. Le modèle ne pourra alors plus s'appliquer. Il est donc incorrect de déduire une dépendance exponentielle à grande température.

Le modèle élaboré précédemment fut appliqué par Antoňcik dans son papier original pour des cristaux semi-conducteurs tétraédriques ; c'est-à-dire le Si, le Ge et le diamant. Ces cristaux furent choisis, car ils possédaient une symétrie suffisante pour que le modèle simple puisse être applicable. Pour décrire la largeur de la bande d'énergie interdite, il utilisa deux fois le seuil minimal d'absorption déterminée expérimentalement. En vérifiant l'équation (3.99) on voit que cela a pour conséquence de venir doubler artificiellement la correction en température calculée. Pour calculer les déplacements atomiques moyens, il utilisa le modèle de Debye en prenant la valeur de la température de Debye Θ_D directement de l'expérience. Pour améliorer l'accord entre ses résultats et les résultats expérimentaux, en incluant la dilatation thermique, il choisit d'incorporer une température de Debye décroissant exponentiellement en fonction de la température. Ceci fut pris en compte dans son modèle en incorporant un facteur $\frac{1}{1+\alpha T}$ devant le terme de droite de l'équation (3.98). Les coefficients de dilatation thermique utilisés furent aussi tirés de l'expérience.

Il obtient les résultats présentés dans le tableau 3.II où l'on constate un certain accord avec l'expérience. Cet accord est par contre artificiel, car il a doublé ses résultats en

Tableau 3.II – Tableau des résultats pour la pente de la section linéaire obtenus originalement par Antoňcik

Semi-conducteurs	DW : $\frac{\partial E_G}{\partial T}$ $(10^{-4}\frac{eV}{K})$	Exp. : $\frac{\partial E_G}{\partial T}$ $(10^{-4}\frac{eV}{K})$
diamant	-1.7	-2.7 [112]
Si	-3.35	-3.6 [98]
Ge	-2.35	-4.22 [98]

considérant une largeur de bande interdite deux fois trop grande. Se basant sur ce bon accord, Antoňcik conclut que sa méthode est analogue à celle de la self-énergie de Fan. Ces deux théories doivent donner les mêmes résultats. Cette mauvaise interprétation sera conservée pendant de nombreuses années. Bien sûr, on a vu que ces deux méthodes sont complémentaires et qu'ils sont environ du même ordre de grandeur. Il est difficile de déterminer la nature des erreurs dans l'application de la théorie d'Antoňcik. Le terme de Fan a tendance à annuler en partie le terme de Debye-Waller, ce qui signifie que ce n'est pas l'omission du terme de Fan qui est responsable de la majorité des erreurs dans ces applications. Les erreurs doivent plutôt provenir des déplacements atomiques moyens calculés à partir des températures de Debye.

Cette technique fut appliquée au PbTe par Keffer et al. [82, 83] en 1968 pour étudier le décalage vers le bleu du pic d'absorption dans ce matériau, ce qui implique un accroissement de la bande d'énergie interdite. La théorie intrabande développée par Fan ne peut mener qu'à une diminution de la bande d'énergie interdite, ce qui est en contradiction avec l'expérience. En utilisant les facteurs de Debye-Waller du PbTe tirés de leurs expériences et les valeurs propres électroniques calculées à partir des pseudopotentiels semi-empiriques de Lin-Kleinman [93], Keffer et al. ont démontré que la méthode d'Antoňcik menait, quant à elle, à un accroissement de la bande d'énergie interdite d'une valeur de 0.109 eV entre 100 K et 300 K. Ceci se compare assez bien avec la valeur expérimentale de 0.055 eV sur la même plage de température, mais on note une surestimation d'un facteur près de deux entre la théorie des facteurs de Debye-Waller et l'expérience. Cette différence est imputée aux pseudopotentiels utilisés et aux erreurs faites dans les déplacements ioniques. Dans leur article, les auteurs montrent que des changements raison-

nables des pseudopotentiels, c'est-à-dire des changements n'altérant pas l'interprétation de la structure électronique et phononique de façon substantielle, entrainent des changements importants dans la variation en température de la bande interdite. Il est donc clair que les pseudopotentiels semi-empiriques possèdent une grande flexibilité quant à la variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs.

Comme les auteurs croient les théories de Fan et d'Antoňcik analogues, les prédictions contradictoires de ces théories étaient expliquées par l'importance d'incorporer les termes interbandes dans la théorie de Fan, ce qui est présenté en annexe à l'article [83]. Il y est montré que ces termes supplémentaires mènent à un accroissement de la bande d'énergie interdite, mais leurs valeurs dans le cas du PbTe ne sont pas calculés.

L'étude de cette famille de semi-conducteurs fut continuée par Tsang et Cohen [135] en 1971 qui cherchèrent à comprendre l'accroissement de la bande d'énergie interdite dans le PbTe en le comparant à son parent isovalent le SnTe qui possède une décroissance normale en température. Ils répétèrent les calculs de Keffer et al. et montrèrent que la dilatation thermique était responsable du tiers de l'accroissement de la bande d'énergie interdite dans ce matériau. Ils montrèrent aussi que les résultats pouvaient être grandement améliorés en utilisant de meilleurs pseudopotentiels et de meilleurs déplacements ioniques. Cette étude accrut substantiellement la popularité de l'interprétation voulant que la méthode d'Antoňcik fut suffisante pour simuler les variations en température des semi-conducteurs. Pour le SnTe, la bande d'énergie minimale décroissait en température avec cette méthode, alors que les autres bandes d'énergie interdites augmentaient en température. Ceci venait expliquer la contradiction entre les expériences de conduction par effet tunnel [43] qui trouvaient un décroissement de la bande d'énergie et les expériences optiques qui trouvaient un décalage vers le bleu [23]. Leur étude montre que ce changement de comportement de la bande d'énergie interdite minimale a pour origine le renversement, à ce point dans la zone de Brillouin, de la symétrie de la bande de conduction et de valence. Dans le PbTe, la bande de conduction à une symétrie L_6^- et la bande de valence à une symétrie L_6^+, alors que c'est l'inverse pour le SnTe, voir la figure 3.4. À l'extérieur de cette région située près du point L, où se trouve la bande d'énergie minimale, les symétries des structures de bandes du PbTe et SnTe sont identiques, ce qui

vient expliquer le comportement en température présenté précédemment. Ceci était la première preuve que l'ordre correct des bandes était primordial pour simuler les effets thermiques de la bande d'énergie interdite.

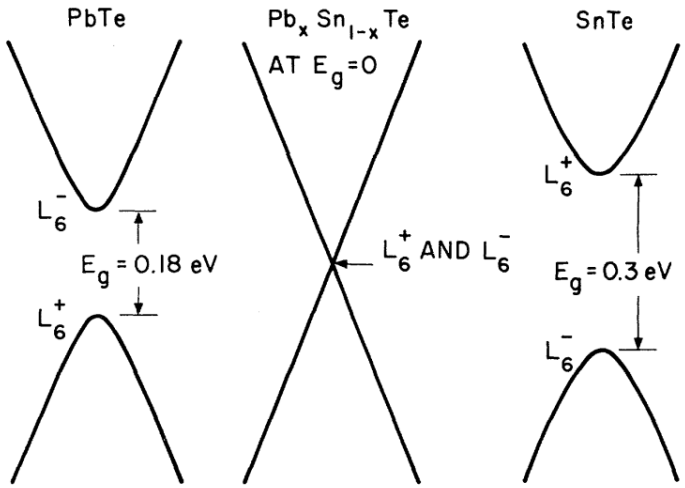

Figure 3.4 – Représentation schématique de la bande de conduction et de valence pour le PbTe, un alliage pour lequel la bande d'énergie interdite est nulle et le SnTe. Cette figure est tirée de la référence [40].

La famille des semi-conducteurs III-V fut aussi intensément étudiée à cette période. Dans le cas du GaAs, Shay [128] montre que l'étude théorique de Walter et al. [144] incluant la dilatation thermique et le couplage spin-orbite trouve une dépendance en température qui est surestimée d'environ 60%, tel que présentée sur la figure 3.5. Une analyse de la méthode utilisée montre que la majeure partie de l'erreur provient du terme de Debye-Waller associé à la plus petite composante Fourier du pseudopotentiel. Shay conclut donc que l'erreur dans l'étude de Walter ne provient pas d'un manquement de la méthode, mais plutôt du rayon de coupure du pseudopotentiel dans l'espace réel. Encore une fois, il est suggéré que l'utilisation d'un pseudopotentiel plus précis devrait rectifier l'accord entre la théorie des facteurs de forme de Debye-Waller et l'expérience. La même année, Yu et Cardona [149] publient les résultats d'une simulation pour les matériaux : GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP, GaP, Si, Ge et le diamant. La bande d'énergie interdite est exprimée en fonction des composantes de Fourier des pseudopotentiels en utilisant

le modèle de Phillips [119] et les facteurs de Debye-Waller sont déterminés à partir des températures de Debye expérimentalement déterminées. L'erreur entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux est toujours inférieure à 40% et les auteurs concluent donc qu'elle est associée à la détermination de la température de Debye. Une étude supplémentaire de ces matériaux [13, 24] par Auvergne et Camassel montre que la majorité de la variation de la bande d'énergie interdite directe à Γ provient des corrections apportées à la bande de valence, la bande de conduction ne possédant que de très petites corrections. Comme on le verra dans la section 5.4, mes calculs reproduisent très bien cette tendance.

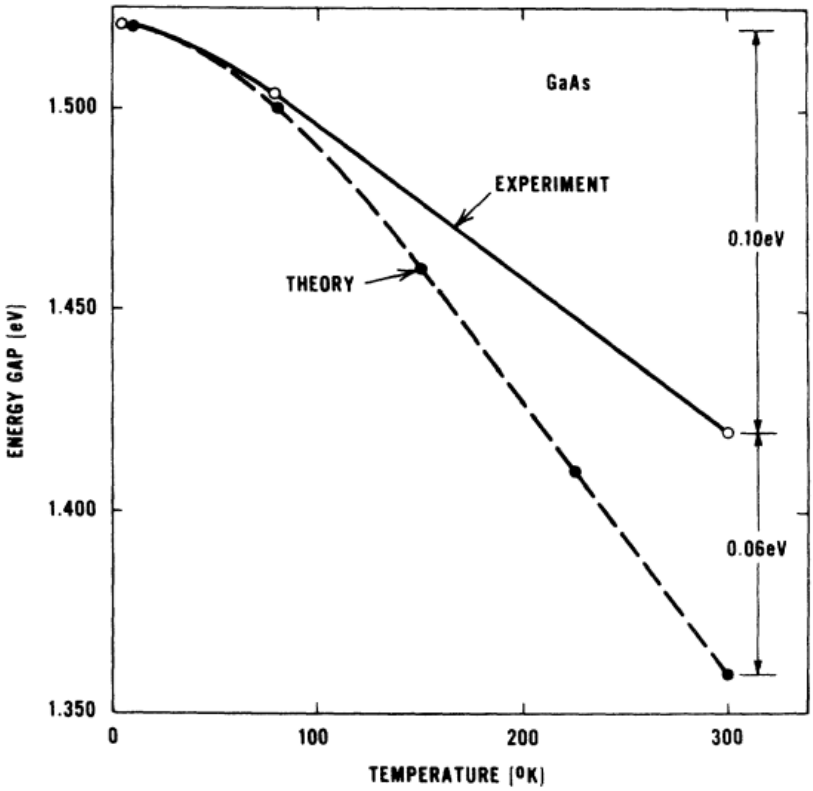

Figure 3.5 – Comparaison de la variation en température de la bande d'énergie interdite du GaAs obtenue par Walter et al. [144] avec l'expérience de Shay et al. [127]. Cette figure est tirée de la référence [128].

Toutes les études précédentes utilisaient des déplacements ioniques moyens tirés di-

rectement de l'expérience, soit par diffraction des rayons X ou par la température de Debye. Tsay et al. [136, 137] furent les premiers à employer des facteurs de Debye-Waller théoriques calculés à partir du modèle des ions rigides [142]. Les facteurs de Debye-Waller ainsi trouvés se comparaient très bien avec l'expérience dans le cas du GaP et du GaAs, moyennement bien dans le cas du InAs et assez médiocrement pour le GaSb, le InP et le InSb. Ceci pouvait être relié à l'approximation des ions rigides ou aux incertitudes sur les valeurs expérimentales. Les corrections en température des bandes d'énergie interdites sont en accord avec l'expérience, une erreur inférieure à 30 % est trouvée. Encore une fois, les auteurs concluent "qu'il est raisonnable de prédire qu'un meilleur accord avec l'expérience viendra avec l'élaboration de meilleurs pseudopotentiels à température nulle et de meilleurs facteurs de Debye-Waller".

3.4.3 Réconciliation des termes de Fan et de Debye-Waller

L'équivalence entre le modèle du blindage du potentiel par les facteurs de forme de Debye-Waller et la théorie de Fan formulée dans le papier d'Antoňcik fut conservée dans la littérature pendant presque trente ans. Les travaux de Guenzer et Bienenstock [65, 66] ont pour la première fois mis en doute cette équivalence en montrant que la théorie des facteurs de forme de Debye-Waller ne suffisait pas pour expliquer la variation en température des pics d'absorption du HgTe.

Le tellurure de mercure est un cristal de type zincblende commun pour les semi-conducteurs de types IV, III-V et II-VI. Par contre, sa structure de bandes électroniques n'est pas typique pour ces semi-conducteurs, voir la figure 3.6, car son niveau Γ_6 qui forme d'habitude la bande de valence la plus haute, est poussée à des énergies plus basses. Elle se situe alors entre les bandes associées au couplage spin-orbite Γ_7 et Γ_8. Les bandes de valence et de conduction, formées des états Γ_8, sont alors dégénérées pour des raisons de symétrie. Le HgTe est donc un semi-métal.

Le pic d'absorption associé à la transition directe de la bande Γ_6 à la bande Γ_8, que l'on nomme aussi la largeur de bande interdite négative en analogie directe avec les

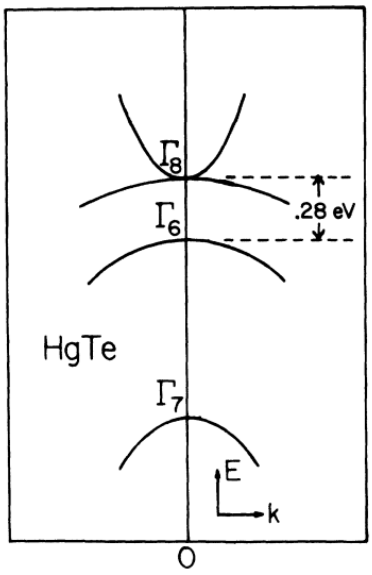

Figure 3.6 – Représentation schématique de la structure de bande du HgTe près de l'énergie de Fermi, située au point Γ_8, au centre de la zone. Cette figure est tirée de la référence [65].

semi-conducteurs, possède une dépendance en température mesurée entre 60-77 K :

$$E_G(T) = -0.28eV + 6.1 \times 10^{-4} \frac{eV}{K} T[K]. \tag{3.100}$$

Par contre, le modèle d'Antoňcik prédit une variation en température de $-2.7 \times 10^{-4} \frac{eV}{K}$, soit une contribution 50 % inférieure et du mauvais signe. L'évolution de chaque bande est présentée à la figure 3.7 et l'on peut voir que la bande d'énergie interdite négative augmente en température. Il fut argumenté que cette erreur n'est pas due aux pseudopotentiels, ni aux facteurs de formes de Debye-Waller, car ceux-ci reproduisaient bien les expériences. La seule conclusion était que le modèle ne suffisait pas pour bien capturer la nature de l'interaction électron-phonon à l'oeuvre dans le tellurure de mercure.

Dans ce papier, les auteurs présentent une analyse de la théorie de Fan en incluant les termes interbandes, tout comme Keffer [83]. Par contre, ils développent une théorie tenant compte des quatre bandes présentes au niveau de l'énergie de Fermi. Une étude des éléments de matrices basée sur la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$, utilisant sept bandes pour représenter

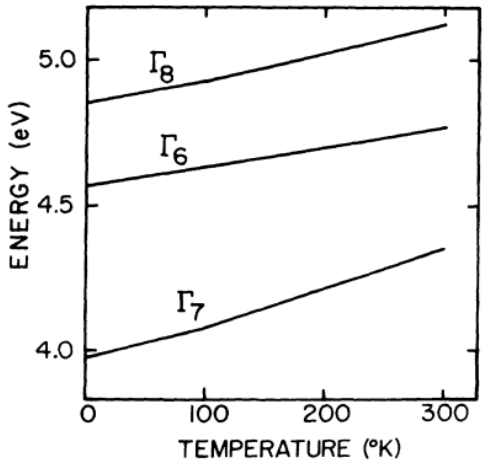

Figure 3.7 – Dépendence en température des bandes du HgTe, au centre de la zone, calculée par le modèle d'Antoňcik par Guenzer. Cette figure est tirée de la référence [65].

les états près de Γ, mène à la conclusion que le terme de Fan devrait être positif et donc plus en accord avec l'expérience. Par contre, les auteurs n'évaluèrent pas ces termes et une comparaison avec l'expérience fut impossible. Les auteurs mentionnent que des travaux non publiés de Yu et de Brooks, résumés dans la thèse de Yu [151], démontrèrent que les deux contributions, de Fan et de Debye-Waller, devraient être additives.

Cette complémentarité des théories de Fan et de Debye-Waller fut publiée pour la première fois par Baumann en 1974 [18]. En effet, il montra que dans la théorie de Fan, qui est une théorie des perturbations au deuxième ordre dans le mélange des états électronique et phononique, les vecteurs de Bloch n'étaient plus des nombres quantiques acceptables. Ceci est le résultat de la brisure de la périodicité du potentiel par les vibrations thermiques. De son côté, la théorie d'Antoňcik préserve la périodicité du potentiel et les vecteurs de Bloch demeurent de bons nombres quantiques. Ces deux théories ne peuvent donc pas être équivalentes. De l'équation (3.92), Baumann démontra que le facteur de forme était formée de deux contributions : la partie cohérente formée de $\vec{Q} = \vec{g}$ et la partie incohérente $\vec{Q} \neq \vec{g}$, où $\vec{g}$ définit un plan de Bragg. La partie cohérente mène à un potentiel périodique permettant le calcul d'une structure de bande, analogue de la

méthode d'Antoňcik, à partir de laquelle les termes incohérents peuvent être ajoutés par la théorie des perturbations. Ces termes deviennent alors équivalents à la théorie de Fan. Cette formulation met rigoureusement en évidence qu'une simulation réaliste nécessite à la fois les corrections de Debye-Waller et de Fan. Par contre, l'auteur ne conclut pas sur l'importance relative de ces termes.

Comme il fut démontré dans la section 3.3.2, Allen et Heine [5] relient ces deux termes grâce à une équation analogue à la règle de somme acoustique, ce qui démontre clairement qu'ils sont du même ordre de grandeur. Leur démonstration, jumelée avec l'approximation des ions rigides, à l'avantage de réexprimer le problème en termes seulement des premières dérivées du potentiel effectif, éliminant ainsi la nécessité de déterminer les deuxièmes dérivées, beaucoup plus difficiles à calculer. Cet avantage fit en sorte que cette méthode devînt celle qui fut la plus utilisée pour déterminer la dépendance en température des niveaux électroniques des semi-conducteurs, bien que, dans cet article, les auteurs ne l'aient appliquée à aucun matériau.

La première application de la méthode complète développée par Allen et Heine, analogue à la démonstration de la section 3.3 et dont le résultat principal est l'équation (3.73), fut réalisée pour le germanium et le silicium par Allen et Cardona [3, 4]. Ils utilisèrent des pseudopotentiels semi-empiriques, une base de 59 ondes planes et un échantillonnage de la zone irréductible de Brillouin par une grille homogène de 89 points. Les éléments de matrices furent évalués à l'intérieur de l'approximation des ions rigides. Pour limiter les incertitudes à ce modèle, les propriétés dynamiques du réseau ont été évaluées à partir du modèle de la charge de lien [104] (« bond charge model ») tiré des valeurs expérimentales. Notons, par contre, que les auteurs ne mentionnent pas le nombres de bandes intermédiaires n' utilisées dans leur calculs, bien que ce nombre ne pouvait pas être supérieur au nombre d'ondes planes. Ils furent aussi les premiers à introduire la fonction spectrale g^2F, analogue de la fonction d'Eliashberg α^2F pour la supraconductivité. La différence entre ces deux quantités provient des états intermédiaires considérés. Pour la fonction α^2F seulement les états intermédiaires près du niveau de Fermi sont inclus dans le calcul, alors que pour la fonction g^2F tous les états intermédiaires sont inclus et normalisés par l'inverse de leur différence en énergie avec

l'état considéré. L'inclusion de la fonction g^2F est primordiale, car elle permet de visualiser directement l'origine de l'interaction électron-phonon, c'est-à-dire d'identifier les modes phononiques se mélangeant le plus avec les états électroniques. Une de ces fonctions pour le silicium, tiré de l'article [4], est montrée dans la figure 3.8. Remarquons que seulement quelques pics ont une contribution dominant complètement le reste des modes phononiques, ce qui explique l'accord des modèles basés sur un ou deux oscillateurs harmoniques avec l'expérience, comme pour le modèle de Viña.

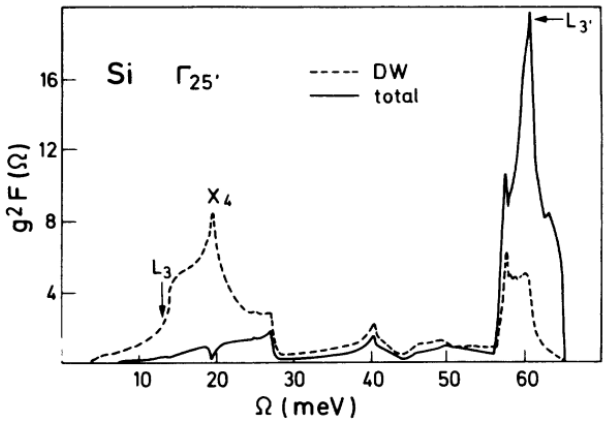

Figure 3.8 – Fonction spectrale g^2F pour la bande de valence du silicium calculée par Allen et Cardona. Cette figure est tirée de la référence [4].

Les résultats obtenus pour la variation de la bande d'énergie interdite directe à Γ sont présentés dans la figure 3.9. On voit que pour le germanium, la variation est surestimée d'une valeur relative de 20 % alors que pour le silicium l'accord est très bon, dans ce cas l'erreur est inférieure à 10 %. Dans les deux cas, il est intéressant de remarquer que le terme de Debye-Waller est toujours environ le double de la variation totale. Le terme de Fan étant à chaque fois de signe contraire et venant rétablir une bonne concordance avec l'expérience. Les auteurs discutent la bonne correspondance trouvée précédemment par les études basées uniquement sur l'approche d'Antoňcik et ils concluent qu'elle devait être imputée à la flexibilité des pseudopotentiels ou au fait que parfois les auteurs comparaient directement avec les expériences incluant les contributions de la dilatation thermique. Pour explorer leurs propres sources d'erreurs, Allen et Cardona ont véri-

fié leurs résultats en calculant le spectre Raman associé avec les mêmes éléments de matrice que ceux utilisés dans ces calculs. Ils trouvent alors que les modes TO étaient surestimés alors que les modes TA étaient dans leur cas sous-estimés. Cette annulation d'erreur fortuite peut expliquer une si belle concordance dans la valeur intégrée pour la variation de la bande interdite. Enfin, ils testèrent aussi leur approche en vérifiant que la règle de somme de l'équation (3.68) fut bien respectée, en comparant avec un calcul de phonon gelé (« frozen-phonon ») pour les modes optiques à Γ et en dupliquant un calcul avec le modèle d'Antoňcik.

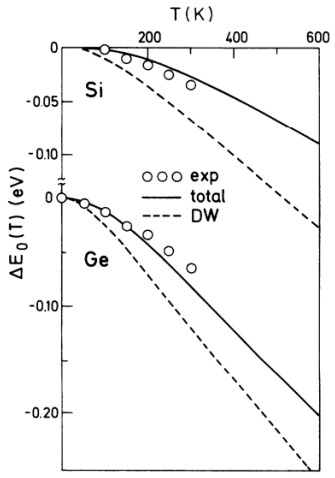

Figure 3.9 – Variation en température de la bande d'énergie interdite directe du silicium et du germanium calculée par Allen et Cardona. Cette figure est tirée de la référence [4].

Ces calculs furent alors généralisés pour calculer la variation en température des bandes de valence et de conduction du silicium et du germanium à plusieurs points dans la zone de Brillouin par Lautenschlager et al. [90], en utilisant les mêmes paramètres que les études précédentes. Les auteurs mentionnent par contre que leur étude utilise seulement trente bandes intermédiaires. On verra dans la section 5.4 que ceci est un nombre insuffisant pour bien faire converger les propriétés étudiées. Leurs résultats montrent que la bande de valence du silicium ne se modifie presque pas sous l'effet de la température, elle est rigidement déplacée vers les plus hautes énergies. De son côté, la bande de conduction se modifie plus considérablement, le minimum de la bande de

conduction étant poussée beaucoup plus bas en énergie que les états à Γ, comme on peut le voir dans la figure 3.10. La bande d'énergie interdite directe à Γ est donc beaucoup moins affectée en température que la bande d'énergie interdite indirecte à L. Pour le germanium, les deux bandes sont rigidement déplacées. Remarquons que ces résultats généralisent les résultats précédents, car ils montrent que c'est seulement au centre de la zone que la variation de la bande de conduction est négligeable. A la frontière de zone, cette variation est similaire à celle de la bande de valence. Les études précédentes utilisant la méthode d'Antoňcik se limitait à la largeur de bande d'énergie interdite directe et ils avaient trouvé que la bande de valence dominait la réduction de la bande d'énergie interdite.

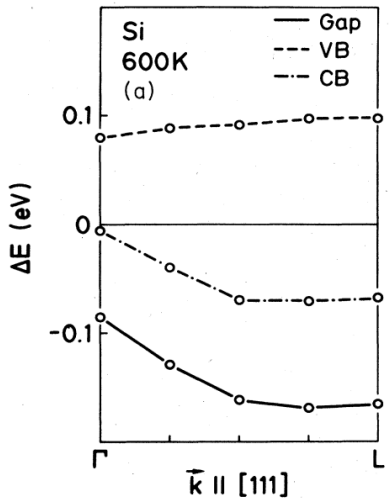

Figure 3.10 – Variation en température des bandes de conductions, de valence et d'énergie interdite du silicium dans la direction [111]. Cette figure est tirée des travaux de Lautenschlager et al. [90].

Deux ans plus tard, Lautenschlager et al. publiaient les premières simulations des temps de vie électroniques causés par l'interaction électron-phonon pour le silicium, le germanium [91] et le GaAs [63]. La méthode utilisée est l'analogue à celle présentée à la section 3.3. Pour évaluer correctement la fonction δ de cette expression, les auteurs ont utilisé la méthode des tétraèdres avec une grille homogène de 89 points échantillonant la zone de Brillouin réduite. Les résultats obtenus sont satisfaisants, avec une erreur infé-

rieure à 30 % pour le silicium et le germanium. Par contre, pour le cas du GaAs l'erreur était beaucoup plus substantielle, avec une sous estimation d'environ 50 %. Contrairement à la variation en température de la bande interdite, on trouve que les temps de vie des électrons dans les bandes de valence et de conduction ne proviennent pas exactement des mêmes modes phononiques. En effet, la bande de valence ne semble dépendre que des modes TO, alors que la bande de conduction inclut aussi une contribution non nulle des modes TA aux frontières de zone, particulièrement au point X.

Le formalisme proposé peut aussi servir à calculer l'influence de la masse des noyaux sur les propriétés électroniques des matériaux, c'est-à-dire simuler l'effet isotopique. En effet, dans l'équation (3.73) on voit que les corrections dépendent de la masse des ions à une température donnée, une dépendance qui provient de l'amplitude des mouvements ioniques. L'effet isotopique peut être calculé en considérant uniquement la correction provenant du mouvement point zéro, mais on peut aussi étudier l'influence de la masse sur les variations en température de la bande d'énergie interdite. Zollner et al. ont réalisé une telle étude pour le silicium, le germanium et le diamant [153]. Les auteurs ont utilisé une petite correction imaginaire de 100 meV aux dénominateurs des termes de DW et de Fan pour corriger pour les temps de vie électroniques et ils ont supposé que la seule dépendance en masse ionique se trouvait dans l'amplitude des mouvements atomiques. Ainsi, les fréquences des phonons ne furent pas modifiées pour les différents isotopes et elles furent calculées avec le modèle des charges de lien. Les dépendances en température trouvées pour le silicium et le germanium sont en accord avec les études précédentes. La dépendance en température de la bande d'énergie interdite du diamant est très satisfaisante, étant surestimée de moins de 30 %. On y voit aussi que la contribution de la dilatation thermique est négligeable, environ de 10 meV à 700K, ce qui est une conséquence du grand module de compression du diamant, qui est de 442 GPa. La correction du point zéro trouvée pour la bande d'énergie minimale du diamant est de -610 meV alors que l'expérience détermine une valeur de -370 meV [27].

En principe, l'accroissement de la masse isotopique devrait être associé à une contraction du cristal puisque cela vient diminuer le caractère anharmonique du potentiel. Par contre, il peut être montré facilement que cet effet est négligeable pour des change-

ments typiques d'isotopes, des variations de volume d'environ 10^{-5} sont trouvées pour le diamant lorsque l'on passe de ^{12}C à ^{13}C. Zollner et al. [153] montrent que l'interaction électron-phonon mène à un changement isotopique de la bande interdite minimale du ^{13}C d'environ 17.1 meV, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de 14 ± 0.7 meV [37]. Pour le silicium et le germanium, les effets isotopiques calculés sont aussi en bon accord avec l'expérience, bien que les variations engendrées soient minuscules ≈ 1.3 meV. Par contre, la masse isotopique n'a pas un grand effet sur la variation en température de la bande d'énergie interdite du diamant, ajoutant seulement une diminution de 1 meV à 300 K, soit moins de 10 % de la variation totale [27].

Dans l'optique de s'affranchir des limites imposées par l'approche des pseudopotentiels semi-empiriques, Olguin et al. [113] ont implémenté, en 2002, une approche basée sur la méthode des liaisons fortes formées de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO). Dans cette approche, toutes les quantités électroniques, c'est-à-dire les éléments de matrices, sont évaluées en fonction du chevauchement des orbitales des plus proches voisins. Le potentiel n'est pas déterminé directement par la méthode et doit être choisi parmi une famille de potentiels modèles. Celui utilisé dans l'étude d'Olguin et al. à la forme $V_{ab}^{ii'}(r) = V_{ab}^{ii'}(r_0)\left(\frac{r}{r_0}\right)^n$ où les exposants n dépendent de l'orbitale et proviennent de la littérature. Cette technique fut appliquée aux semi-conducteurs de type zincblende : GaAs, CdTe, ZnSe et InSb ainsi que le germanium et le silicium. Ce formalisme a tendance à surestimer la variation de la bande d'énergie interdite par environ 30 %, tel qu'illustré dans la figure 3.11 pour le germanium.

Depuis leur découverte en 1991 [79], les nanotubes de carbone sont rapidement devenu l'un des matériaux les plus en vogue dans la communauté de la physique de la matière condensée. Il n'est donc pas surprenant qu'une étude par Capaz et al. [26] de la variation de la bande d'énergie interdite des nanotubes de carbone de plusieurs diamètres et chiralité différentes fut réalisée bien qu'aucune étude expérimentale n'ait mesuré cette variation. La méthode la plus utilisée pour déterminer la chiralité des nanotubes dans un échantillon est une mesure optique de leurs bandes d'énergie interdite et une comparaison avec les simulations de liaisons fortes réalisées avec des atomes fixes. Il est donc important de vérifier que les déplacements atomiques ne viennent pas changer de

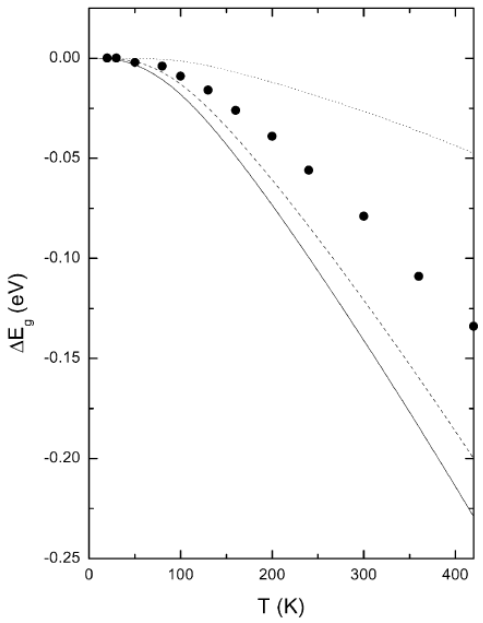

Figure 3.11 – Variation en température de la bande d'énergie interdite du germanium. Les points représentent les résultats expérimentaux de la référence [50], la ligne pointillée est la contribution de la dilatation thermique et la variation totale calculée est présentée par la ligne pleine et la ligne segmentée (choix de deux modèles semi-empiriques pour la dispersion des phonons). Cette figure est tirée des travaux de Olguin et al. [113].

façon appréciable leur bande d'énergie interdite. Au lieu de calculer les éléments de matrices présents dans la théorie de Allen-Heine-Cardona, l'étude utilisa la méthode des différences finies, à partir de la méthode des phonons gelés, pour évaluer directement l'interaction électron-phonon donné par la matrice D :

$$\frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}} = \frac{1}{2}\vec{x}_{\vec{Q}j} D \vec{x}_{\vec{Q}j}, \tag{3.101}$$

où $\vec{x}_{\vec{Q}j}$ sont des déplacements phononiques. Donc, $\frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}}$ est calculé en faisant des simulations de la structure électronique en incorporant des déplacements $\pm\vec{x}_{\vec{Q}j}$ et en calculant la moyenne des variations pour éliminer la dépendance linéaire sur les déplacements. Les auteurs simulèrent les propriétés électroniques des nanotubes en utilisant la méthode des liaisons fortes et les propriétés dynamiques du réseau furent calculées en utilisant le potentiel interatomique étendu de Tersoff-Brenner [44]. Les résultats obtenus par cette étude furent une dépendance claire sur la chiralité et le diamètre, ce qui pourra permettre de mieux discerner la nature des tubes dans un échantillon. De plus, les corrections induites à 300 K sont inférieur à 12 meV, ce qui ne devrait pas venir bousculer leurs classifications à l'aide des simulations à partir des données de la méthode des liaisons fortes.

En 2008, Marini [103] appliqua la théorie de Allen-Heine-Cardona dans une étude ab initio des excitons dans le silicium. Pour cela, il calcula les corrections thermiques et les temps de vie excitonique en incluant le terme d'interaction électron-phonon défini à l'équation (3.73) dans le formalisme de l'équation de Bethe-Salpeter. Cette méthode fut implémentée par l'auteur dans Yambo, un code dédié au simulation des effets à plusieurs corps dans la physique de la matière condensée. Les éléments de matrices furent ainsi calculés pour la première fois de manière complètement ab initio. Les résultats obtenus sont en accord avec l'expérience, avec une erreur d'environ 10 %. Par contre, on verra qu'il est difficile de comparer nos résultats avec ceux de Marini, car il ne mentionne pas le nombre de bandes intermédiaires utilisées dans son calcul et l'échantillonnage de la zone de Brillouin.

3.4.4 Une méthode alternative : la méthode de van Vechten

Terminons cette discussion de la littérature sur les simulations théoriques de la variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs en discutant d'une dernière approche à ce phénomène. En 1955, Brooks [21] nota que l'on peut écrire, en considérant les corrections à l'approximation adiabatique, l'énergie totale du système comme la somme de l'énergie électronique totale à l'équilibre E_0, les énergies phononiques $\hbar\omega_{qj}$, l'interaction électron-phonon $b_{s,qj}$ et les énergies des états excités électroniques ε_s :

$$E = E_0 + \sum_s m_s \varepsilon_s + \sum_{qj} n_{qj} \hbar\omega_{qj} + \sum_{s,qj} b_{s,qj} m_s n_{qj}, \tag{3.102}$$

où m_s est l'opérateur du nombre d'électrons excités dans l'état s. Dans cette formulation, la variation en température de la bande d'énergie interdite entre la bande de valence v et la bande de conduction c peut être écrite simplement par :

$$\Delta E_G(T) \approx \sum_{qj} (b_{c,qj} - b_{v,qj}) \left[n_{qj}(T) + \frac{1}{2} \right]. \tag{3.103}$$

Ceci est bien sûr l'analogue de l'équation (3.73). Évidemment, le but des simulations théoriques est de trouver une expression simple pour les $b_{s,qj}$. Par contre, l'équation (3.102) permet deux interprétations physiques analogues. La première peut-être résumée en regroupant les termes dépendant de l'opérateur du nombre d'électrons excités dans l'états s :

$$E = E_0 + \sum_s m_s \left(\varepsilon_s + \sum_{qj} b_{s,qj} n_{qj} \right) + \sum_j n_{qj} \hbar\omega_{qj}, \tag{3.104}$$

qui nous permet de considérer le cristal comme étant constitué de niveaux phononiques fixes et de niveaux électroniques dont les énergies propres sont une fonction de l'occupation phononique. Dans cette interprétation, l'énergie d'interaction électron-phonon $b_{s,qj}$ est simplement le changement d'énergie du niveau électronique s causé par l'addition d'un phonon dans le mode (qj). Ceci est l'interprétation de base que l'on a utilisée tout au long de la discussion précédente.

La deuxième interprétation peut-être dégagée en regroupant les termes dépendant de l'opérateur du nombre de phonons n_{qj} dans la même équation,

$$E = E_0 + \sum_s m_s \varepsilon_s + \sum_{qj} n_{qj} \left(\hbar \omega_{qj} + \sum_s b_{s,qj} m_s \right). \tag{3.105}$$

Maintenant, on interprète le cristal comme étant composé d'états électroniques fixes et des niveaux phononiques dont les énergies propres sont une fonction de l'occupation électronique. Dans ce cas, l'énergie de l'interaction électron-phonon $b_{s,qj}$ est associé à la correction énergétique du phonon de mode (qj) lorsque l'on ajoute un électron dans l'état s. La définition de la bande d'énergie interdite E_G dans l'équation (3.103) est donc la variation de l'énergie libre du réservoir de phonons induite par l'excitation d'un électron de la bande de valence v à la bande de conduction c. L'équivalence entre ces deux interprétations est appelée le théorème de Brooks [21]. On peut donc évaluer l'énergie d'interaction électron-phonon simplement en évaluant :

$$b_{c,qj} - b_{v,qj} = \frac{\hbar(\omega^e_{qj} - \omega^0_{qj})}{N_{el}}, \tag{3.106}$$

où ω^e_{qj} est la fréquence des phonons lorsque N_{el} électrons sont excités de la bande de valence vers la bande de conduction et ω^0_{qj} est la fréquence des phonons pour l'état fondamental. On peut définir le paramètre de durcissement phononique :

$$\alpha_{qj} = \frac{Z_{val} N_{atom}}{n} \frac{\omega^e_{qj} - \omega^0_{qj}}{\omega^0_{qj}}, \tag{3.107}$$

qui nous indiquera la variation relative de la fréquence du phonon de mode (qj) quand une fraction $\frac{Z_{val} N_{atom}}{n}$ des électrons de valence sont excités. Ce sont surtout les valeurs de ce paramètre qui sont communiquées dans la littérature.

Cette deuxième interprétation fut utilisée par Heine et Van Vechten [72] pour calculer la variation de la bande d'énergie interdite du silicium, dans le but de pallier à la complexité des différents termes, et leur annulation partielle, de la méthode d'Allen-Heine-Cardona. Utilisant le modèle des charges de liens de Martin [104], les auteurs dé-

veloppent une expression pour la variation de la fréquence des modes TA qui dépendent de façon critique sur les liens covalents qui stabilisent la structure diamant [104]. Les auteurs supposent que la contribution des modes TA est dominante, car il est argumenté que les modes optiques ne peuvent mener qu'à des termes de l'interaction électron-phonon positifs, et donc qui accroissent la bande d'énergie interdite. Ces termes doivent donc être petits pour expliquer la décroissance en température observée. Les résultats obtenus ne sont pas très satisfaisants, car ils obtiennent une variation en température qui devient deux fois trop petite pour des températures supérieures à 600 K. Les auteurs associent cette grande erreur à l'anharmonicité des modes TA. Le mouvement ionique doit échantillonner de plus en plus la section anharmonique au fur et à mesure que son amplitude augmente avec la température et donc la validité de l'approximation harmonique doit décroitre. Par contre, aucune étude précédente n'a trouvé que l'anharmonicité devenait importante dans cette gamme de température. Cette interprétation est donc contestable. Notons que cette analyse est faite avant l'élaboration du modèle de Allen-Heine-Cardona et donc les résultats précédents n'étaient pas encore connus. L'erreur provient principalement du fait que les auteurs omettent la contribution des modes TO. Enfin, il est intéressant de noter que cette étude mène correctement à une dépendance à basse température en T^4, ce qui est en conflit avec les interprétations expérimentales basées sur l'équation de Varshni. Les auteurs argumentent alors faussement que les termes de Fan devraient mener à un paramètre de durcissement phononique proportionnel à $\frac{1}{q^2}$ pour les modes acoustiques près de Γ, ce qui rétablira une dépendance en T^2 pour la bande d'énergie interdite. On verra un peu plus loin que ce genre de durcissement est exclu par la règle de somme acoustique.

Une étude ab initio de ce genre, la première dans le domaine des corrections thermiques aux énergies électroniques, fut publiée en 1989 par King-Smith et al. [84] pour le silicium. L'approche Kohn-Sham de la DFT, utilisant l'approximation locale pour la densité (LDA), est utilisée pour simuler les propriétés électroniques du matériau. Les propriétés dynamiques du réseau sont calculées à partir d'une étude systématique des phonons gelés. On peut voir sur la figure 3.12 que la variation de la bande interdite ainsi obtenue sous-estime d'environ 40 % la variation mesurée expérimentalement. Le

paramètre de durcissement phononique varie rapidement dans la zone de Brillouin et nécessite l'inclusion de modes de phonons situés près du centre de la zone. Ainsi, un échantillonnage très fin de la zone de Brillouin est nécessaire pour correctement représenter la variation en température de la bande interdite. Il est alors suggéré que l'utilisation d'une grille plus fine, car celle utilisée dans cette étude ne comprenait que 10 points dans la zone de Brillouin irréductible, devrait améliorer la qualité des résultats. Les résultats de King-Smith et al. viennent contredire les conclusions de Heine et Van Vechten car il est montré dans la figure 3.12 que tous les modes phononiques contribuent environ également à la variation en température de la bande d'énergie interdite et donc les modes TA ne dominent pas.

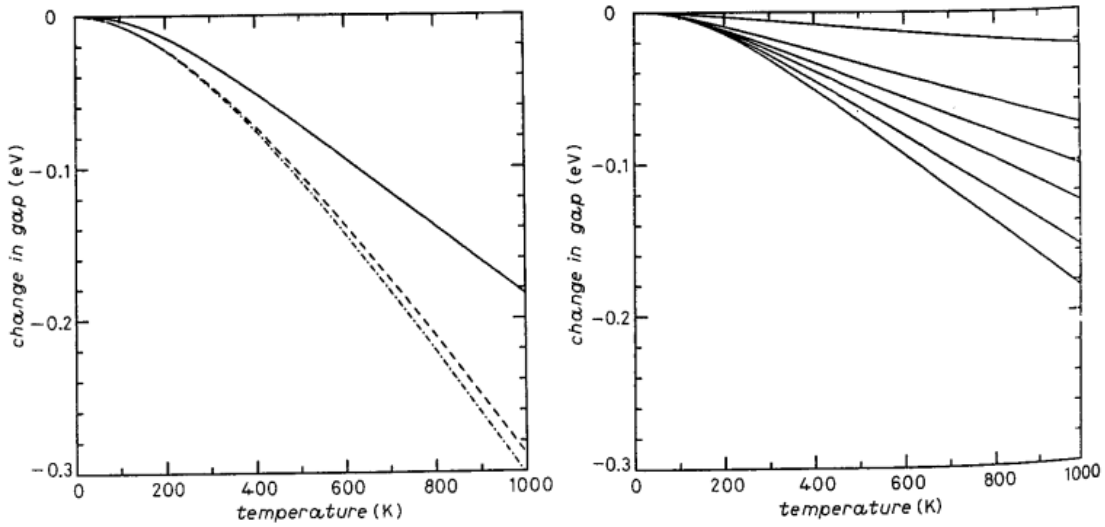

Figure 3.12 – La figure de gauche présente la variation en température de la bande d'énergie interdite du silicium. La ligne en trait plein représente les résultats du calcul de King-Smith et al. [84], la ligne en trait tireté représente les résultats expérimentaux de la référence [81] et la ligne mixte trait-point représente les données expérimentales en ayant soustrait la dilatation thermique. La figure de gauche présente les contributions phononiques à $\Delta E_G(T)$ où la ligne du dessus représente la contribution des modes TA les moins énergétiques. La seconde ligne représente la somme cumulative des deux modes les moins énergétiques et ainsi de suite.

Remarquons que cette conclusion est aussi en contradiction avec l'étude de Allen et Cardona [4] qui ont montré que c'était les modes TO qui dominaient la fonction spectrale

g^2F. En effet, on peut voir que la contribution des modes acoustiques près du centre de la zone est considérablement surestimée dans l'article de King-Smith. Ceci est le résultat d'un artefact numérique provenant du bris de la règle de somme acoustique. En effet, King-Smith et al. trouvent une dépendance en $\frac{1}{q^2}$ pour le paramètre de durcissement phononique des modes acoustiques près de Γ, la même dépendance discutée précédement par Heine et van Vechten. Ceci a pour conséquence de mener à une dépendance en T^2 pour la variation de la bande d'énergie interdite à basse température, semblable aux attentes de l'époque. Par contre, la règle de somme acoustique garantit que les phonons acoustiques doivent avoir une fréquence nulle au centre de la zone. En d'autres mots, il ne peut y avoir de divergence du paramètre de durcissement phononique au centre de la zone. De même, près du centre de la zone, les modes acoustiques deviennent linéaires avec une pente correspondant à la vitesse du son dans le cristal $\omega^0_{q\to 0j} = V_c q$. L'excitation électronique peut engendrer un changement de la vitesse du son menant à une fréquence différente aux petits vecteurs d'onde $\omega^0_{q\to 0j} = V'_c q$. En remplaçant ces relations de dispersion dans l'équation (3.107) on obtient un durcissement indépendant du vecteur d'onde $\alpha_{qj} = \frac{Z_i N_{atom}}{n} \frac{V'_c - V_c}{V_c}$. Ainsi, une simulation correcte devrait inclure un paramètre de durcissement tendant vers une constante dans la limite des grandes longueurs d'onde pour les modes acoustiques. Cette relation de dispersion vient engendrer une variation en T^4 de la bande d'énergie interdite à basse température. Le bris de la règle de somme acoustique dans les calculs de King-Smith et al. vient donc mettre une emphase sur les modes acoustiques.

3.5 Conclusion

L'accroissement rapide de la puissance des ordinateurs et de la densité de stockage de l'information a permis l'application de modèles de plus en plus sophistiqués pour simuler les propriétés des matériaux. Il est maintenant envisageable de calculer à partir de principes premiers toutes les quantités requises pour appliquer le modèle de Allen-Heine-Cardona. On peut maintenant s'affranchir totalement des paramètres empiriques qui empêchent l'évaluation claire de la validité des approximations et des méthodes uti-

lisées. Comme on l'a vu, la majorité des articles formant la littérature théorique utilise une approche semi-empirique, soit par l'utilisation directe de paramètre expérimentaux dans les modèles soit par l'utilisation de pseudopotentiels semi-empiriques. Une seule étude, celle de Marini [103], a réalisé des simulation basées sur des principes premiers.

Cette thèse présente un formalisme ab initio basé sur la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Ce formalisme permettra de calculer de façon systématique les éléments de matrices de la théorie de Allen-Heine-Cardona. De plus, il sera démontré que ce formalisme permet de s'affranchir de la somme sur les états intermédiaires. Comme on l'a vu dans ce chapitre, aucune étude dans la littérature n'a vérifié la convergence de la variation en température des états électroniques en fonction de ces états intermédiaires. On verra qu'une simulation précise nécessite un très grand nombre de ces états, ce qui vient augmenter les ressources numériques nécessaires pour ce genre de simulation. La méthode élaborée dans cette thèse, et implémentée dans la distribution ABINIT, vient donc alléger le formalisme.

CHAPITRE 4

CONTRIBUTION DE LA DILATATION THERMIQUE À LA VARIATION EN TEMPÉRATURE DE LA BANDE D'ÉNERGIE INTERDITE DES SEMI-CONDUCTEURS

L'analyse précédente de l'influence de la dynamique du réseau sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs s'est limitée à la théorie harmonique. Pourtant, comme on l'a vu dans les spectres expérimentaux de la section 2, les montages expérimentaux à pression constante et les montages à volume constant ne donnent pas les mêmes résultats. Ceci est bien sûr relié à la contribution de la dilatation thermique à la variation de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs. Or, la dilatation thermique est un phénomène ne pouvant pas être simulé grâce à la théorie harmonique des cristaux, l'augmentation de la distance moyenne entre les atomes est un résultat de l'anharmonicité du potentiel effectif. Il parait donc crucial de dépasser le modèle harmonique pour obtenir une description adéquate de la variation en température des niveaux électroniques dans le cristal.

Pour inclure la dilatation thermique dans nos simulations, on peut écrire la variation d'un état électronique $n\vec{k}$ du cristal sous une forme thermodynamique :

$$\left(\frac{\partial E_{n\vec{k}}(T,V)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_{n\vec{k}}(T,V)}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E_{n\vec{k}}(T,V)}{\partial \ln V}\right)_T \underbrace{\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P}_{3\alpha_P}, \tag{4.1}$$

où α_P est le coefficient de dilatation linéaire à pression constante. Le premier terme de cette équation est simplement la contribution de la population de phonons à volume constant que nous avons approximée au chapitre précédent dans la théorie harmonique. De façon générale, ce terme devrait inclure lui aussi des effets du caractère anharmonique du potentiel que l'on peut interpréter comme des collisions entre phonons et que l'on pourrait, en principe, écrire comme une correction sur les fréquences phononiques et l'élaboration d'un temps de vie pour les phonons. Par contre, puisque les fréquences

phononiques sont de l'ordre de quelques dizaines/centaines de meV, la suppression de ces corrections n'engendre pas une grande erreur. En fait, elle engendre une erreur plus petite que l'approximation adiabatique, caractérisée par la suppression de la fréquence des phonons dans le dénominateur de l'équation (3.63).

Le deuxième terme est la contribution de la dilatation thermique. La dérivée de l'énergie propre selon le volume de la cellule primitive du cristal peut être réécrite, en utilisant la loi des dérivées en chaînes, en terme d'une dérivée selon la pression. Ces deux quantités sont faciles à calculer avec des méthodes numériques, mais la pression est une quantité mesurée avec beaucoup plus de précision que le volume dans les montages expérimentaux. Ainsi, pour comparer nos résultats avec les données expérimentales, il est plus pratique d'utiliser la dérivée selon la pression. On réécrit alors la composante de la dilatation thermique, notée par l'indice TE :

$$\Big(\frac{\partial E_{n\vec{k}}(T,V)}{\partial T}\Big)_P^{TE} = 3\Big(\frac{\partial E_{n\vec{k}}(T,V)}{\partial P}\Big)_T \underbrace{\Big(\frac{\partial P(T,V)}{\partial \ln V}\Big)_T}_{-B^T} \alpha_P, \tag{4.2}$$

où $B^T = -\Big(\frac{\partial P(T,V)}{\partial \ln V}\Big)_T$ est le module de compression isotherme. La correction induite par la dilatation thermique sur l'énergie propre est donc :

$$\Delta E_{n\vec{k}}^{TE}(T) = -3\Big(\frac{\partial E_{n\vec{k}}}{\partial P}\Big)_T \int_0^T B^T(T')\alpha_P(T')dT'. \tag{4.3}$$

Dans l'équation précédente, nous avons supposé que la dérivée de l'énergie propre selon la pression ne dépendait pas de la température pour la retirer de l'intégration. Cette approximation sera valide pour une grande gamme de températures puisque la déformation induite demeure petite, c'est-à-dire que l'on restera dans un régime linéaire caractérisé par la loi de Hooke. De même, on aurait pu retirer le module de compression de l'intégrale, car lui aussi possède une très faible dépendance envers la température, comme on le verra un peu plus tard. Ceci est fait dans les quelques études [25] prenant en compte ce phénomène dans la littérature. Par contre, dans notre analyse, on conserve sa dépendance en température puisqu'elle est facile à calculer. De plus, en conservant le module

de compression dans l'intégrale, il s'annulera avec celui contenu dans l'expression du coefficient de dilatation thermique de l'équation (4.17). Ainsi, le module de compression n'est pas vraiment nécessaire dans la définition de la correction à l'énergie propre électronique induite par la dilatation thermique.

4.1 Théorie de la dilatation thermique des semi-conducteurs

On a vu à la section 3.2 que l'approximation harmonique ne pouvait pas, à elle seule, expliquer la dilatation thermique des matériaux. Pour inclure ce phénomène dans nos simulations, on devra considérer les propriétés élastiques des cristaux dans l'approximation quasi harmonique. Les propriétés élastiques sont calculées grâce à la théorie des perturbations, en considérant des déformations infinitésimales η engendrées par les contraintes appliquées sur le cristal. On écrira alors l'énergie libre du cristal comme un développement en série en utilisant la déformation comme paramètre. Les coefficients apparaissant aux différents ordres seront alors les réponses élastiques du système.

Puisque nous considérons des déformations infinitésimales, on peut utiliser la loi de Hooke qui établit une relation linéaire entre la déformation et la contrainte. En jumelant ce résultat avec la deuxième loi de Newton, la densité d'énergie du cristal est une fonction quadratique des déformations, $U/V^0 \propto \eta^2$, où V^0 est le volume du cristal sans déformation. Bien sûr, nos équations posséderont beaucoup plus d'indices cartésiens, tous notés par des lettres minuscules, représentant les différentes façons de déformer le cristal ou d'appliquer une contrainte. Par contre, les équations ne feront pas intervenir de concepts plus compliqués que ceux de la loi de Hooke et de la deuxième loi de Newton.

On a vu à la section 3.1 que dans l'approximation adiabatique on peut écrire le potentiel thermodynamique comme la somme de l'énergie moyenne des vibrations harmoniques du réseau et de l'énergie électronique reliée à une configuration avec des noyaux fixés à leur site dans le réseau de Bravais. Dans ce chapitre, on va considérer ce potentiel thermodynamique pour définir la densité d'énergie de notre cristal. On verra que le terme relié aux noyaux fixes permettra de calculer les propriétés élastiques statiques du cristal. Ces propriétés ne vont pas dépendre de la température. La dépendance en température

proviendra du terme provenant des vibrations du réseau. Elle sera en général une petite correction à la valeur statique.

4.1.1 Définition des propriétés élastiques des cristaux

Les propriétés élastiques d'un cristal peuvent être définies de façon thermodynamique [75] à partir des dérivées de l'énergie libre par rapport aux paramètres de déformation η_{ab}. Le tenseur de déformations est un tenseur visant à caractériser la déformation du milieu, c'est-à-dire la variation de longueur d'un segment suite à la transformation subie par le milieu. Les éléments diagonaux, η_{aa}, sont associés à des allongements relatifs dans la direction cartésienne a. De leur côté, les éléments non diagonaux, $\eta_{ab}(a \neq b)$, représentent la variation de l'angle droit d'un petit volume cubique du matériaux et ils sont donc des représentation du cisaillement du solide. Les constantes de rigidités élastiques isothermes C^T_{abde} et le tenseur de contrainte σ_{ab} sont donnés par :

$$F = F^0 + V^0 \sum_{ab} \sigma_{ab}\eta_{ab} + \frac{V^0}{2} \sum_{abde} C^T_{abde}\eta_{ab}\eta_{be} + \dots . \tag{4.4}$$

Le tenseur de contrainte σ_{ab} représente la force exercée dans la direction a sur l'unité de surface du cristal dont la normale est en direction b. Elle est donc analogue à une pression : $\sigma_{ab} = \frac{\partial F}{\partial \eta_{ab}} = -P_{ab}$. Cette pression est induite par la déformation. De plus, si les déformations sont suffisamment petites, la loi de Hooke permet d'établir que la contrainte est directement proportionnelle à la déformation. L'équation (4.4) nous indique que la constante de proportionnalité est simplement la constante de rigidité élastique associée. On peut ainsi écrire :

$$\sigma_{ab}(\eta) = \sum_{de} C^T_{abde}\eta_{de}. \tag{4.5}$$

Inversement, on peut écrire les déformations en fonction de la contrainte. Pour cela, on définit les constantes de conformabilité élastique S^T_{abde} de telle sorte que l'on peut écrire :

$$\eta_{ab}(\sigma) = \sum_{de} S^T_{abde}\sigma_{de}. \tag{4.6}$$

Il est alors clair que les constantes de conformabilité sont obtenues de l'inverse de la matrice des constantes de rigidité $\mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}$. De leur côté, les constantes de rigidité élastique peuvent être définies comme les dérivées deuxième de l'énergie libre selon la déformation $C^T_{abde} = \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ab} \partial \eta_{de}} = \frac{\partial \sigma_{ab}}{\partial \eta_{de}} = -\frac{\partial P_{ab}}{\partial \eta_{de}}$, ce qui confirme qu'elle est bien la constante de proportionnalité entre la contrainte et la déformation.

Toutes les quantités précédentes sont définies de façon continue en terme des propriétés thermodynamiques. Pour les calculs basés sur des réseaux, il est plus commode de définir les paramètres homogènes de déformation linéaire ε_{ab} [76]. Ces paramètres correspondent au déplacement de l'origine de la cellule l du réseau causé par la déformation :

$$X_a(l) = \sum_b (\delta_{ab} + \varepsilon_{ab}) X^0_b(l). \tag{4.7}$$

On peut réécrire les paramètres de déformation continue en termes de ces paramètres homogènes de déformation linéaire, $\eta_{ab} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{ba} + \sum_d \varepsilon_{ad}\varepsilon_{db})$. Le développement en ordre de perturbation de l'énergie libre peut alors s'écrire :

$$F = F^0 + V^0 \sum_{ab} \sigma_{ab}\varepsilon_{ab} + \frac{V^0}{2} \sum_{abde} B^T_{abde}\varepsilon_{ab}\varepsilon_{be} + \ldots. \tag{4.8}$$

Dans cette équation, les constantes élastiques B^T_{abde} sont des modules d'élasticité et sont reliées aux constantes de rigidité par des relations simples. Par exemple, au deuxième ordre nous avons : $B^T_{abde} = C^T_{abde} + \delta_{ad}\sigma_{be}$. Dans la discussion qui va suivre, on va se limiter à ces deux premiers ordres puisqu'ils sont suffisants pour déterminer la dilatation thermique.

Le coefficient de dilatation thermique linéaire peut alors être défini à partir de ces quantités puisqu'il correspond à la dérivée logarithmique des dimensions de la cellule selon la température à une contrainte fixée :

$$\alpha_{ab} = \frac{1}{X^0_{ab}} \left(\frac{\partial X_{ab}}{\partial T} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ab}}{\partial T} \right)_\sigma = -\sum_{de} S^T_{abde} \left(\frac{\partial \sigma_{de}}{\partial T} \right)_\varepsilon \tag{4.9}$$

Il faut donc calculer la dépendance en température de la contrainte. Pour cela, il faut

inclure les déplacements thermiques des atomes dans notre énergie libre et refaire un développement en ordre de perturbations selon les paramètres de déformations. Ceci sera fait dans le formalisme de l'approximation quasi harmonique.

4.1.2 Application à la dilatation thermique dans l'approximation quasi harmonique

Pour appliquer le formalisme précédent dans notre cas, il faut déterminer le potentiel thermodynamique de notre cristal. L'approximation adiabatique nous indique que cette énergie est donnée par la somme de l'énergie électronique reliée à un réseau fixe, Ω_0, et de l'énergie reliée aux déplacements atomiques. En tirant profit de l'expression (2.32) pour le potentiel thermodynamique dans l'approximation harmonique, on peut écrire pour le système total :

$$\Omega = \Omega_0 + \sum_{\vec{Q}j} \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{Q}j}}{2} + \beta^{-1} \ln \left[1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\vec{Q}j}} \right] \right) + \Omega_{\text{Anh}}. \tag{4.10}$$

où $\omega_{\vec{Q}j}$ sont les fréquences des phonons pour une certaine déformation et Ω_{Anh} est la contribution anharmonique au potentiel thermodynamique. Puisque les quantités sont directement dépendantes de la déformation, cette relation est valide pour tous les états de déformation. L'approximation quasi harmonique consiste alors à négliger la contribution anharmonique, Ω_{Anh}, tout en conservant la dépendance de Ω_0 et des fréquences phononiques sur la déformation. C'est ce qui était signifié dans la section 3.2 lorsque nous avons postulé une dépendance en température pour la configuration d'équilibre. La configuration d'équilibre du réseau se déformera lorsque l'on accroîtra la température.

Notons que la configuration d'équilibre peut se modifier de façon beaucoup plus compliquée que le permet le formalisme des déformations élaboré dans cette thèse. Mais, si chaque atome dans le cristal est situé à un centre de symétrie, la position d'équilibre de chaque atome peut être déterminée pour chaque déformation :

$$X_a(\kappa) = \sum_b (\delta_{ab} + \varepsilon_{ab}) X_b^0(\kappa), \tag{4.11}$$

En effet, la symétrie conserve les positions relatives des atomes qui sont donc forcés de se déplacer rigidement avec les frontières de la cellule. Il est alors simple de calculer l'énergie associée au réseau fixe en fonction de la déformation. Par contre, si le cristal possède des atomes situés en dehors des centres de symétrie, ces atomes sont libres de se réorganiser au fur et à mesure que la cellule est déformée. On doit prendre en compte ces déplacements dans nos calculs. Une des méthodes employées est d'inclure ces déplacements relatifs comme des variables thermodynamiques dans le potentiel et ainsi de les éliminer de Ω_0 qui demeure simple. On se limitera ici aux cristaux possédant suffisamment de symétries pour que la procédure simple puisse être utilisée. On nommera cette procédure la méthode des déformations homogènes. Il est alors simple de déterminer la contrainte statique du cristal en terme des dérivées du potentiel thermodynamique en fonction de la déformation :

$$V^0 \sigma_{ab}(stat.) = \frac{\partial \Omega_0}{\partial \varepsilon_{ab}}. \tag{4.12}$$

De façon analogue à l'équation (4.4), on peut aussi déterminer les constantes de rigidité élastique statiques à tous les ordres. Par contre, la dépendance en température de ces quantités provient du développement en série de perturbations du terme harmonique. Pour évaluer la dilatation thermique, on peut donc se limiter au deuxième terme de l'équation (4.10). Si on le dérive selon la déformation, on obtient :

$$V^0 \sigma_{ab}(vib.) = -\sum_{\vec{Q}j} \gamma_{\vec{Q}j}^{ab} \, \hbar \omega_{\vec{Q}j} \big(< n_{\vec{Q}j} > + \frac{1}{2} \big), \tag{4.13}$$

où on a défini les paramètres de Grüneisen $\gamma_{\vec{Q}j}^{ab} = -\frac{\partial \ln \omega_{\vec{Q}j}}{\partial \varepsilon_{ab}}$. Il ne faut pas confondre cette quantité avec la constante de Grüneisen qui est une moyenne pondérée de ces paramètres sur les modes phononiques. L'équation (4.9) nous permet de calculer le coefficient de dilatation thermique linéaire grâce à la dérivée en température de la contrainte à déformation constante. Dans l'approximation harmonique, les fréquences des phonons et donc les paramètres de Grüneisen ne dépendent pas de la température, ce qui signifie que la dépendance en température ne provient que de la distribution de Bose-Einstein. Bien sûr, ceci est un résultat de l'approximation harmonique. Dans un vrai cristal, les paramètres

de Grüneisen dépendent de la température à travers les termes anharmoniques, tel que discuté précédemment. Par contre, les corrections sont en général assez petites pour que l'on puisse négliger cette dépendance. On obtient alors :

$$\begin{aligned} V^0\Big(\frac{\partial \sigma_{ab}(vib.)}{\partial T}\Big)_\varepsilon &= -\sum_{\vec{Q}j} \gamma_{\vec{Q}j}^{ab}\, \hbar\omega_{\vec{Q}j}\Big(\frac{\partial < n_{\vec{Q}j} >}{\partial T}\Big)_\varepsilon \\ &= -k_B \sum_{\vec{Q}j} \gamma_{\vec{Q}j}^{ab}\, (\beta\hbar\omega_{\vec{Q}j})^2 < n_{\vec{Q}j} > \Big[< n_{\vec{Q}j} > +1\Big]. \quad (4.14) \end{aligned}$$

On insère maintenant ce résultat dans l'équation pour le coefficient de dilatation thermique linéaire (4.9) pour obtenir :

$$\begin{aligned} \alpha_{ab} &= \frac{k_B}{V^0} \sum_{\vec{Q}j} \sum_{de} S_{abde}^T\, \gamma_{\vec{Q}j}^{de}\, (\beta\hbar\omega_{\vec{Q}j})^2 < n_{\vec{Q}j} > \Big[< n_{\vec{Q}j} > +1\Big] \\ &= \sum_{\vec{Q}j} \sum_{de} S_{abde}^T\, \gamma_{\vec{Q}j}^{de}\, c_V^{\vec{Q}j}. \quad (4.15) \end{aligned}$$

La dernière équation est simplifiée en incluant la contribution du mode $\vec{Q}j$ à la chaleur spécifique, $c_V = \sum_{\vec{Q}j} c_V^{\vec{Q}j} = \sum_{\vec{Q}j} \frac{\hbar\omega_{\vec{Q}j}}{V_0} \frac{\partial < n_{\vec{Q}j} >}{\partial T}$. L'équation (4.15) permet de calculer le coefficient de dilatation thermique linéaire pour tous les cristaux.

4.1.3 Dilatation uniforme de cristaux cubiques

Dans la discussion qui va suivre, on va utiliser un formalisme un peu simplifié puisque l'on va s'intéresser à des cristaux cubiques possédant la structure diamant. Dans ce cas, tous les atomes correspondent à des centres de symétrie et la méthode des déformations homogènes est justifiée. De même, la symétrie du système est telle que la déformation associée à une pression hydrostatique sera isotrope. Considérons alors une dilatation uniforme du réseau défini par $\eta_{xx} = \eta_{yy} = \eta_{zz} = \frac{1}{3}\frac{V}{V^0}$. Les paramètres de Grüneisen deviennent alors isotropes et peuvent s'exprimer $\gamma_{\vec{Q}j} = -\frac{\partial \ln \omega_{\vec{Q}j}}{\partial \ln V}$. On n'incorpore pas le facteur trois dans la définition des paramètres de Grüneisen, mais plutôt comme un facteur dans l'équation (4.15). De même, les constantes de rigidité sont reliées par les symétries : seulement trois composantes sont réellement indépendantes. Le système

d'équations reliant la contrainte à la déformation se réduit alors à la matrice [85] :

$$\begin{array}{c|cccccc} & \eta_{xx} & \eta_{yy} & \eta_{zz} & \eta_{yz} & \eta_{zx} & \eta_{xy} \\ \sigma_{xx} & C_{11}^T & C_{12}^T & C_{12}^T & 0 & 0 & 0 \\ \sigma_{yy} & C_{12}^T & C_{11}^T & C_{12}^T & 0 & 0 & 0 \\ \sigma_{zz} & C_{12}^T & C_{12}^T & C_{11}^T & 0 & 0 & 0 \\ \sigma_{yz} & 0 & 0 & 0 & C_{44}^T & 0 & 0 \\ \sigma_{zx} & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}^T & 0 \\ \sigma_{xy} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}^T. \end{array}$$

Dans le cas d'une dilatation uniforme, on peut laisser tomber les constantes C_{44}, reliées aux termes croisés, et ne garder que la sous-matrice de dimension $3x3$. Les constantes de conformabilité élastique sont données par l'inverse de cette matrice :

$$\mathbf{S}^T = \frac{1}{(C_{11}^T - C_{12}^T)(C_{11}^T + 2C_{12}^T)} \begin{pmatrix} C_{11}^T + C_{12} & -C_{12}^T & -C_{12}^T \\ -C_{12}^T & C_{11}^T + C_{12}^T & -C_{12}^T \\ -C_{12}^T & -C_{12}^T & C_{11}^T + C_{12}^T \end{pmatrix}. \tag{4.16}$$

On peut alors écrire le coefficient de dilatation thermique linéaire sous la forme :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{3} \sum_{\vec{Q}j} \gamma_{\vec{Q}j} \, c_V^{\vec{Q}j} \sum_{de} S_{de}^T = \frac{1}{C_{11}^T + 2C_{12}^T} \sum_{\vec{Q}j} \gamma_{\vec{Q}j} \, c_V^{\vec{Q}j} \\ &= \frac{1}{3B^T} \sum_{\vec{Q}j} \gamma_{\vec{Q}j} \, c_V^{\vec{Q}j}, \end{aligned} \tag{4.17}$$

où nous avons défini le module de compression $B^T = -V \left(\frac{dP}{dV}\right)_T = \frac{C_{11}^T + 2C_{12}^T}{3}$. Remarquons que ce module de compression s'annule avec celui présent dans l'équation (4.3) pour la variation en température des niveaux électroniques du cristal. Il n'est donc pas nécessaire de le calculer explicitement. Par contre, il peut être intéressant de le calculer pour comparer avec les résultats expérimentaux. Selon l'équation (4.8), le module de compression est associé à la dérivée deuxième de l'énergie libre. Sa composante statique

est donnée par :

$$B^T(stat.) = \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial V^2}. \tag{4.18}$$

Dans l'équation (4.3), on s'intéresse aussi à la dépendance en température du module de compression, il faut donc calculer la correction induite par le mouvement des atomes sur le module de compression statique. On peut trouver une expression pour cette dépendance en dérivant une seconde fois l'équation (4.13) selon la déformation. On obtient alors :

$$\begin{aligned} B^T(vib.) &= -\frac{1}{V^0}\sum_{\vec{Q}j}\left\{\gamma^2_{\vec{Q}j}\left[\beta\hbar^2\omega^2_{\vec{Q}j} < n_{\vec{Q}j} > (< n_{\vec{Q}j} > +1) + \hbar\omega_{\vec{Q}j}(< n_{\vec{Q}j} > +\frac{1}{2})\right]\right. \\ &- \left.\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{Q}j}}(< n_{\vec{Q}j} > +\frac{1}{2})\left(\frac{\partial^2\omega_{\vec{Q}j}}{\partial V^2}\right)_\varepsilon\right\}. \end{aligned} \tag{4.19}$$

La dépendance en température du module de compression est calculée à partir des fréquences phononiques, des paramètres de Grüneisen, des deuxièmes dérivées des fréquences phononiques selon la déformation et de la distribution de Bose-Einstein. Puisqu'elle dépend des paramètres de Grüneisen au carré, cette dépendance en température est en général assez faible pour être négligée complètement dans plusieurs études. Par contre, puisque les quantités sont les mêmes que celles entrant dans le calcul de la dilatation thermique, sauf pour la dérivée deuxième des fréquences des phonons, elle peut être calculée sans accroître la complexité des calculs.

Si les paramètres de Grüneisen sont constants, l'équation (4.17) montre que le coefficient de dilatation thermique va posséder le même comportement en température que la chaleur spécifique, puisque la dépendance en température du module de compression est faible. Le coefficient de dilatation va alors tendre vers une constante à haute température $T \gg \Theta_D$, analogue à la loi de Dulong et Petit, et va décroître comme T^3 à basse température. Étant donné que la variation en température de la bande interdite induite par la dilatation thermique est proportionnelle à l'intégrale en température du coefficient de dilatation, on voit que l'on trouvera une dépendance linéaire à haute température

et une dépendance en T^4 à basse température. Ainsi, la variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs induite par la dilatation thermique aura le même comportement que celle induite par la population de phonons. Notons que ce résultat demeure valide même si le module de compression varie de façon appréciable en température puisqu'il s'annule dans l'équation (4.3).

On verra plus tard que les paramètres de Grüneisen varient rapidement dans la zone de Brillouin pour les cristaux que l'on considère dans cette thèse. Ceci viendra modifier la dépendance en température du coefficient de dilatation à basse température qui ne sera plus donnée par une dépendance polynomiale simple. La dilatation thermique pourra donc venir changer de façon appréciable le comportement total de la bande d'énergie interdite à basse température. De son côté, le comportement à haute température ne sera pas affecté puisqu'il est déterminé par la moyenne des paramètres de Grüneisen. Ainsi, la dilatation thermique vient simplement modifier la pente de la section linéaire à haute température.

L'approximation quasi harmonique a été grandement utilisée pour calculer les effets anharmoniques dans les constantes élastiques et le coefficient de dilatation thermique. Le succès de cette méthode provient de la simplicité de sa démonstration et de l'exactitude des propriétés anharmoniques calculées. En général, elle donne une bonne description du coefficient de dilatation thermique et de la dépendance en température des constantes élastiques. Pour une revue des applications de cette méthode, voir les références [31, 68].

4.2 Résultats pour la dilatation thermique

Les équations (4.3), (4.17) et (4.19) furent évaluées à partir d'une méthode ab initio décrite plus en détail dans le prochain chapitre. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [74, 87] fut utilisée pour évaluer la contribution statique aux propriétés élastiques du silicium, du germanium et du diamant. L'énergie totale Ω_0 fut calculée en utilisant l'approche de Kohn-Sham dans l'approximation de la densité locale (LDA). Une base d'ondes planes possédant une énergie cinétique de coupure de 35 Ha et un échantillonnage de la zone irréductible de Brillouin par une grille homogène de 28 points

furent trouvées suffisantes pour obtenir l'énergie totale et ses premières dérivées avec une précision de 1 mHa par atome. Cette précision est considérée acceptable, car elle correspond environ à l'erreur induite par notre utilisation de pseudopotentiels ab initio conservant la norme.

De même, la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [16, 61, 62, 152] fut utilisée pour évaluer la contribution provenant de la dynamique du réseau, en utilisant les calculs DFT précédent comme base. Les matrices dynamiques furent évaluées à 16 points dans la zone irréductible de Brillouin. Ceci permit de calculer les constantes de force interatomique jusqu'au vingt-quatrième voisin. À partir de ces constantes de force interatomique, les matrices dynamiques furent interpolées sur 44 280 points dans la zone irréductible de Brillouin. Les fréquences des phonons et les paramètres de Grüneisen furent évalués sur cette grille.

La méthode des différences finies fut utilisée pour calculer les paramètres de Grüneisen. Les matrices dynamiques et les fréquences phononiques furent calculées pour cinq volumes différents, correspondant à la configuration d'équilibre et à quatre configurations déformées. Ces configurations déformées sont définies par des paramètres de mailles possédant des variations de ± 0.032 Å et de ± 0.064 Å par rapport à la configuration d'équilibre. Les variations ont été choisies assez petites pour assurer la validité de la théorie des perturbations utilisée pour déterminer les propriétés élastiques. Il fut vérifié que la variation de l'énergie totale demeura parabolique pour ces quatre configurations déformées conformément à la validité de l'approximation quasi harmonique. De même, pour s'assurer que l'erreur numérique ne domine pas les résultats pour ces petites variations, les valeurs obtenues pour les quatre différentes grilles furent comparées entrent elles. La variation maximale du paramètre de Grüneisen était de 0.1 (les paramètres de Grüneisen ne possèdent pas d'unité), ce qui représente une erreur relative d'environ 2 %. Cette erreur fut jugée acceptable étant donné les multiples approximations.

4.2.1 Silicium

La configuration d'équilibre du silicium fut déterminée en minimisant la contrainte appliquée sur une cellule primitive possédant un paramètre de maille fixé à la valeur

expérimentale de 5.4307 Å. Le paramètre de maille théorique, déterminé surtout par les pseudopotentiels ab initio, est de 5.397 Å, soit une erreur relative de seulement -0.6%, ce qui est très bien pour une méthode ab initio sur la détermination du paramètre de maille. La structure de bande phononique ainsi que la densité d'états associées avec cette configuration sont présentées à la figure 4.1. L'erreur sur les fréquences phononiques est de 1 cm^{-1}. Les relations de dispersion trouvées reproduisent bien les résultats expérimentaux et les études théoriques précédentes [146].

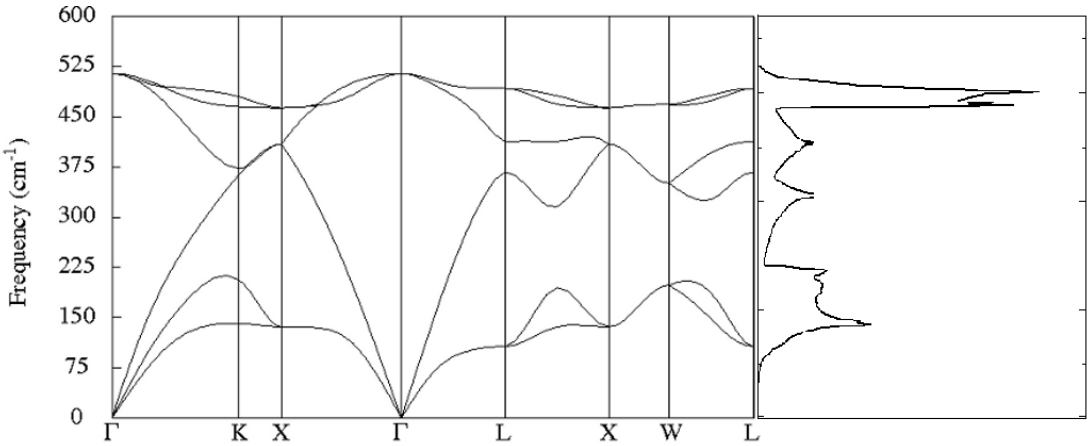

Figure 4.1 – Propriétés dynamiques du réseau pour le silicium. La section de gauche correspond à la structure de bandes phononiques alors que la section de droite représente la densité d'états.

La figure 4.2 représente les relations de dispersion des paramètres de Grüneisen calculés à partir de la méthode des différences finies. Les paramètres de Grüneisen des modes acoustiques transverses deviennent très négatifs à la frontière de zone, surtout au point X et L, alors qu'ils ne deviennent jamais négatifs pour les modes acoustiques longitudinaux. De plus, la règle de somme acoustique assure que les paramètres de Grüneisen des modes acoustiques s'annulent au centre de la zone, ce qui explique la discontinuité retrouvée pour les modes longitudinaux. Les modes optiques ne varient presque pas, sauf près du point L, et ils demeurent positifs dans toute la zone de Brillouin. A partir de la figure 4.2, il est clair que les paramètres de Grüneisen ne peuvent pas être considérés comme des constantes. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique ne possède pas

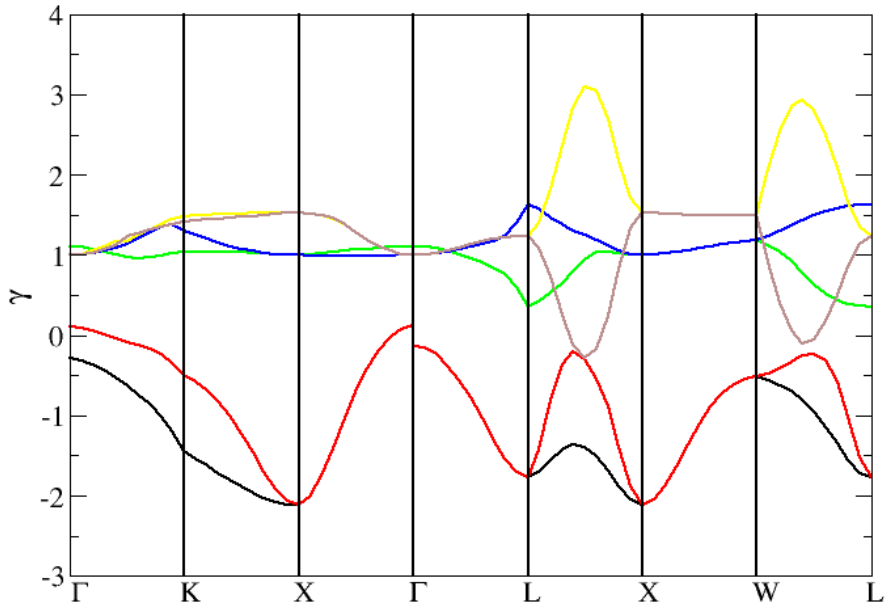

Figure 4.2 – Paramètres de Grüneisen pour les différentes branches phononiques du silicium. Les lignes rouge et noire correspondent aux branches TA, la ligne verte à la branche LA, les lignes brune et jaune aux branches TO et la ligne bleue à la branche LO.

un comportement simple, en T^3, à basse température, tel que présenté à la figure 4.3. En inspectant la figure 4.1, on peut se convaincre qu'à très basse température, le coefficient de dilatation thermique est dominé par les modes acoustiques près du centre de la zone de Brillouin, car tous les autres modes sont gelés. Dans cette région, les paramètres de Grüneisen des modes transverses ne sont pas très négatifs alors que ceux des modes longitudinaux sont beaucoup plus positifs. On s'attend donc à une dilatation thermique positive. Lorsque la température augmente, les modes acoustiques transverses commencent à prendre plus d'importance que le mode longitudinal puisque celui-ci à une plus grande dispersion. De plus, les paramètres de Grüneisen des modes transverses commencent à devenir très négatifs et ils dominent donc la contribution des modes longitudinaux. Le signe du coefficient de dilatation thermique s'inverse pour devenir négatif. A plus haute température encore, vers 100 K, les modes optiques commencent à être excités, ce qui a pour conséquence d'inverser pour une dernière fois le signe du coefficient de dilatation thermique qui devient positif et augmente de façon monotone pour

devenir une constante. La figure 4.3 représente le coefficient de dilatation thermique du silicium. On peut y voir que le comportement décrit précédemment correspond bien à la dépendance en température expérimentale [30]. Le coefficient de dilatation thermique

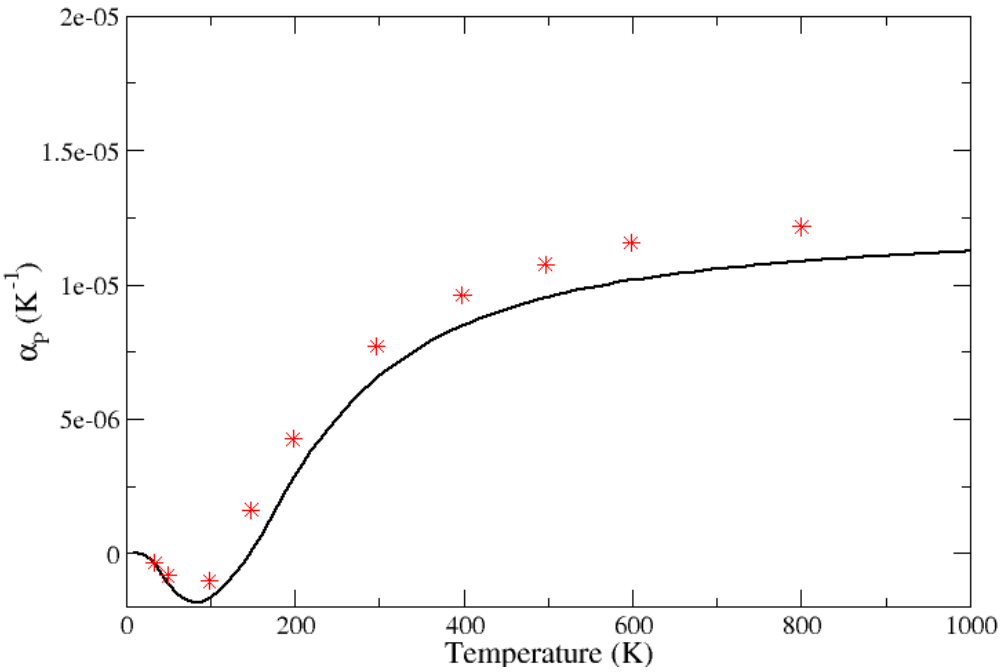

Figure 4.3 – Coefficient de dilatation du silicium calculé à partir des paramètres de Grüneisen. Le trait plein représente les résultats théoriques de cette étude et les points représentent les résultats expérimentaux tirés de la référence [30].

négatif observé à basse température est donc causé par les modes acoustiques transverses aux frontières de zone, surtout aux points X et L. Ces modes correspondent à des vibrations orthogonales à la direction des liens tétraédriques de la structure diamant. Les liens demeurent rigides et lorsque les atomes se déplacent, les plans de silicium des deux sous-réseaux sont forcés de se rapprocher menant à une contraction du réseau.

Le module de compression du silicium est présenté dans la figure 4.4. La valeur calculée du module de compression à 300 K est de 0.958 Mbar ce qui se compare bien avec la valeur expérimentale [25] de 0.9782 Mbar à cette température. La dépendance en température du module de compression est très faible, ne variant que de 0.03 Mbar sur mille kelvins.

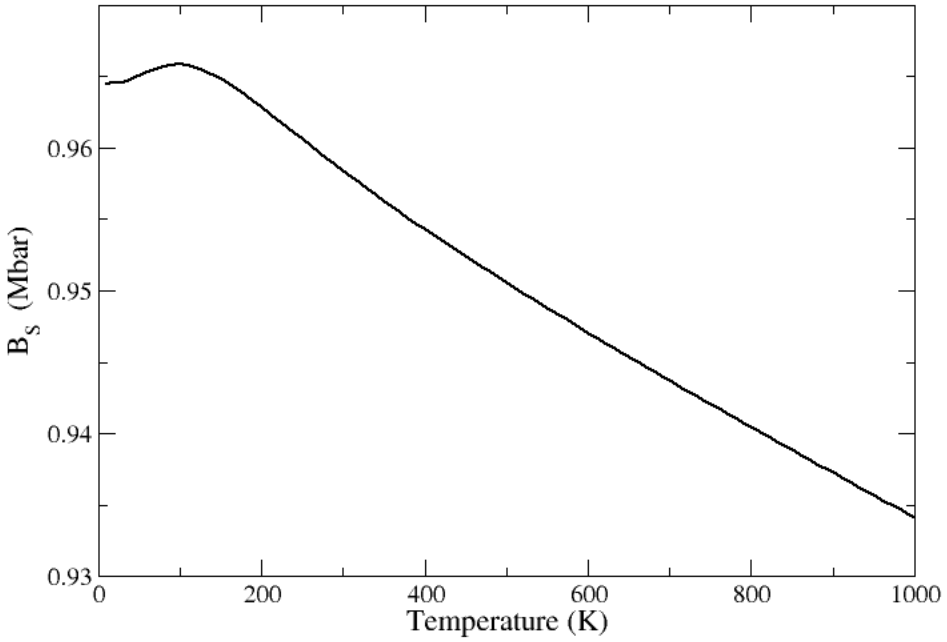

Figure 4.4 – Module de compression du silicium calculé à partir des paramètres de Grüneisen.

La bande d'énergie indirecte trouvée pour le silicium, dans la configuration d'équilibre, est de 0.43 eV. Cette valeur est très sous-estimée par rapport à l'expérience qui détermine une valeur de 1.17 eV à température nulle. Ceci est un exemple de la sous-estimation systématique engendrée par l'approximation à la fonctionelle d'échange-corrélation. La valeur calculée pour la dérivée de la bande d'énergie interdite indirecte du silicium selon la pression est de -1.791 eV/Mbar, similaire à la valeur de -1.71 eV/Mbar trouvée dans l'étude ab initio de la référence [25], alors que la valeur mesurée est de -1.41 eV/Mbar [147]. Il est intéressant de noter que cette valeur est négative, signifiant que la bande d'énergie interdite indirecte du silicium diminue lorsque la pression augmente, c'est-à-dire lorsque son volume diminue. Ainsi, la dilatation thermique du silicium viendra augmenter la bande d'énergie interdite du silicium à grande température. Ceci est apparent sur la figure 4.5 où les valeurs expérimentales proviennent de la référence [90]. L'accord avec l'expérience provient d'une annulation d'erreur : la dérivée selon la pression est trop grande alors que notre dilatation est un peu trop petite.

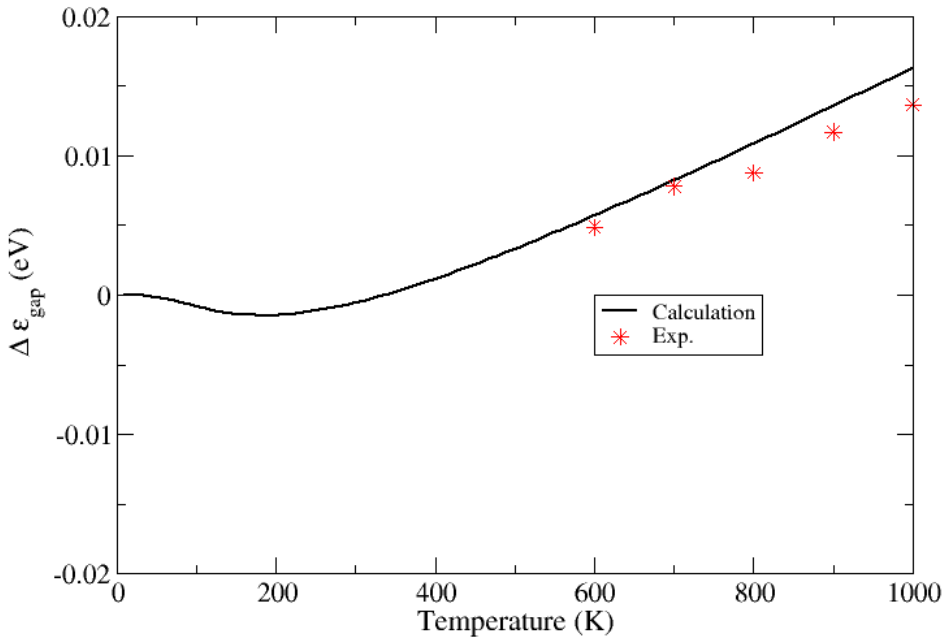

Figure 4.5 – Variation en température de la bande d'énergie interdite indirecte du silicium causée par la dilatation thermique. Le trait plein représente les résultats théoriques de cette étude et les points représentent les résultats expérimentaux tirés de la référence [90]. Les résultats expérimentaux proviennent de l'utilisation des résultats expérimentaux pour le coefficient de dilatation et pour la dérivée de la largeur de la bande d'énergie interdite selon la pression.

La correction de la bande d'énergie interdite indirecte du silicium induite par la dilatation thermique demeure assez petite et presque toujours positive. Elle contribue environ 16 meV à 1000 K alors que le terme de population des phonons contribue environ 200 meV à cette température. Remarquons qu'elle possède une petite bosse négative, d'environ 2 meV, à température intermédiaire, entre 15 K et 300 K, ce qui viendra causer une structure visible dans la variation totale. Puisque cette bosse est de même signe que la contribution de l'intéraction électron-phonon, celle-ci domine complètement le signal et les données expérimentales de la section 2 ne présentent pas de bosse.

4.2.2 Germanium

Pour le germanium, le pseudopotentiel conservant la norme utilisé menait à une configuration d'équilibre possédant un paramètre de maille de seulement 5.55 Å ce qui est une sous-estimation de 1.89% par rapport au paramètre de maille expérimental de 5.66 Å. Bien que cette erreur est plus grande que celle trouvée pour le silicium, le pseudopotentiel fut jugé acceptable pour continuer les études en température, puisque cette erreur demeure très bonne pour ce genre de calculs. La bande d'énergie interdite indirecte déterminée avec ce pseudopotentiel était de 0.28 eV une amélioration par rapport aux autres pseudopotentiels essayés. La sous-estimation de la bande d'énergie interdite pour ces autres pseudopotentiels pouvait mener à des valeurs nulles. La sous-estimation du volume n'a pas mené à de grandes modifications des relations de dispersion phononique qui furent comparées avec les valeurs obtenues dans la littérature.

Les paramètres de Grüneisen calculés pour le germanium sont présentés à la figure 4.6. Le comportement des modes acoustiques ressemble de très près à celui retrouvé dans le silicium, c'est-à-dire que les modes transverses possèdent des paramètres négatifs aux frontières de zone alors que le mode longitudinal demeure toujours positif. Par contre, les paramètres de Grüneisen des modes transverses sont beaucoup moins négatifs que dans le cas du silicium : ils atteignent environ -0.7 alors que dans le silicium ils étaient de l'ordre de -2. Une autre différence majeure est la variation importante dans les modes transverses optiques. On voit que l'une des branches transverses possède des paramètres de Grüneisen négatifs près de L alors que la contribution de l'autre devient beaucoup

plus positive. Dans le silicium, on avait un comportement similaire à ce point sauf que la diminution de la valeur du paramètre de Grüneisen ne devenait pas négative. Enfin, notons que ce genre de comportement est aussi présent près du point K et entre Γ et X, où le silicium ne possédait pas de telles structures.

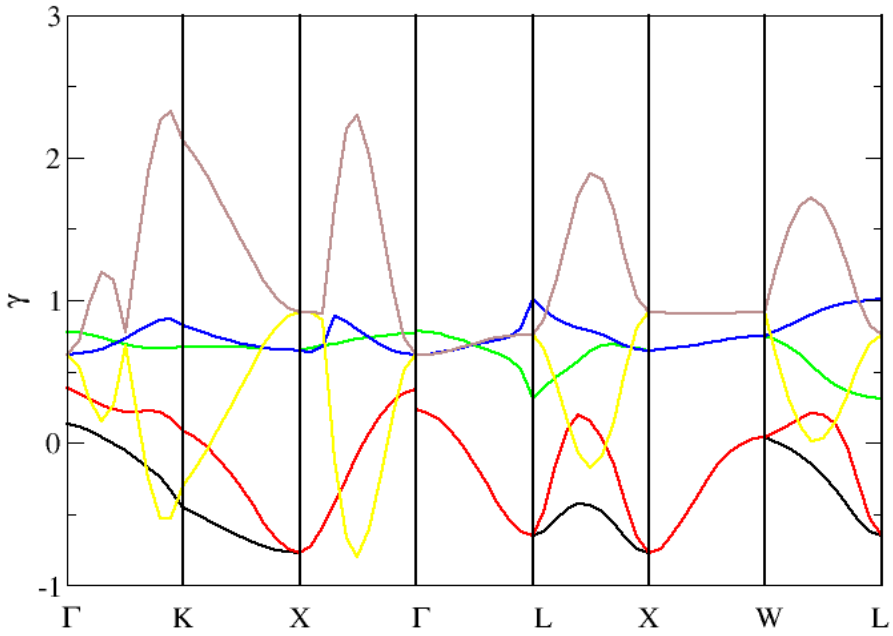

Figure 4.6 – Paramètres de Grüneisen du germanium. Les lignes rouge et noire correspondent aux branches TA, la ligne verte à la branche LA, les lignes brune et jaune aux branches TO et la ligne bleue à la branche LO.

Puisque les atomes du germanium sont plus lourds que ceux du silicium, les fréquences phononiques y sont plus faibles. On s'attend donc à ce que la contribution des modes possédant un paramètre de Grüneisen négatif domine à de plus petites températures. Ainsi, un coefficient de dilatation thermique négatif ne pourra exister qu'à très faible température. Sur la figure 4.8, on voit que c'est bel et bien le cas. Une contraction du germanium est trouvée entre 7 K et 75 K en accord avec le comportement expérimental [17]. La contraction du germanium est donc très petite et ne devrait pas influencer de façon significative la variation de la bande d'énergie interdite. Le module de compression présenté à la figure 4.7 est aussi en bon accord avec le comportement expérimental. On trouve une valeur de 0.774 Mbar à 300 K alors que la valeur mesurée [25] est de 0.772

Mbar à cette température, correspondant à une erreur relative de seulement 0.38 %. Ce bon accord avec l'expérience vient démontrer la fiabilité du pseudopotentiel utilisée pour l'évaluation des propriétés dynamiques et élastiques du germanium.

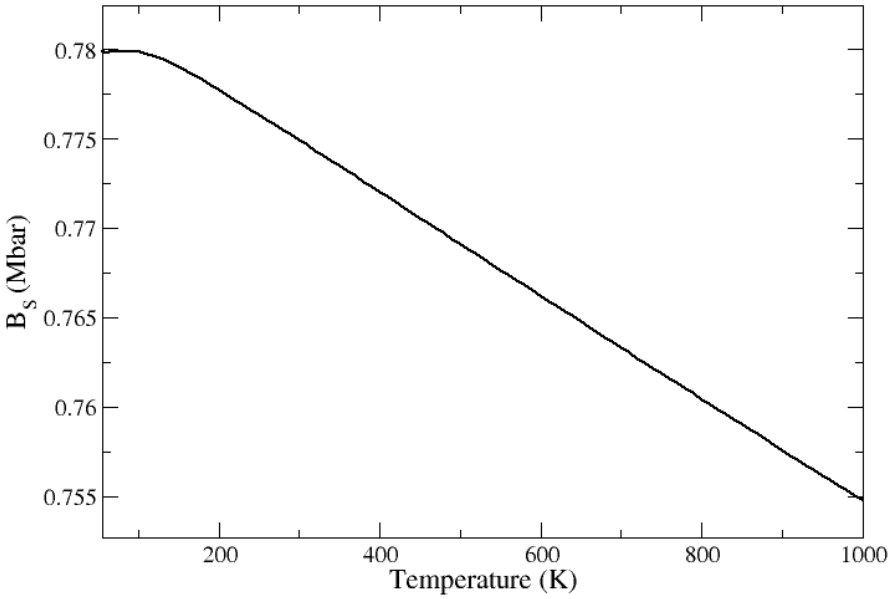

Figure 4.7 – Module de compression du germanium.

La dérivée de la bande d'énergie interdite indirecte du germanium selon la pression calculée est de 5.01 eV/Mbar. Dans la littérature, on retrouve deux valeurs expérimentales, soit 3.0 eV/Mbar [14] et 5.0 eV/Mbar[106]. Notre valeur cadre bien avec celle de McSkirmin et celle présentée (4.61 eV/Mbar) dans une autre étude ab initio [25]. La dérivée est maintenant positive, contrairement au silicium, et sa valeur absolue est plus grande. La dilatation thermique viendra donc s'additionner à la contribution de l'interaction électron-phonon pour faire diminuer la bande d'énergie interdite. La variation en température de la bande d'énergie interdite indirecte du germanium calculée à partir des quantités thermodynamiques précédentes est présentée dans la figure 4.9. Une petite (< 1 meV) augmentation de la bande d'énergie interdite est retrouvée aux petites températures correspondant à la contraction observée à ces températures. Ce comportement est trop petit pour être observé dans les spectres optiques puisque l'interaction électron-phonon mène à une variation beaucoup plus grande. Les effets des termes anharmoniques sont

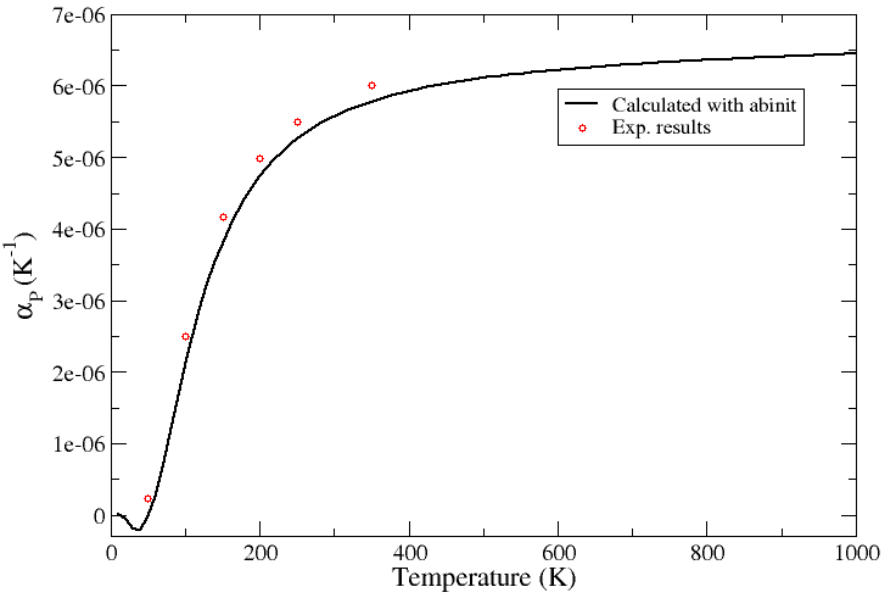

Figure 4.8 – Coefficient de dilatation du germanium calculé à partir des paramètres de Grüneisen. Le trait plein représente les résultats théoriques de cette étude et les points représentent les résultats expérimentaux tirés de la référence [17].

assez faibles pour le germanium. La variation en température induite par la dilatation thermique à 1000 K est environ de 50 meV alors que l'interaction électron-phonon induit une variation d'environ 400 meV. La contribution de la dilatation thermique est ainsi beaucoup moins importante dans le germanium que dans le cas du silicium.

4.2.3 Diamant

L'interaction électron-phonon est particulièrement forte dans le cas du diamant, les corrections apportées à la bande d'énergie interdite sont importantes même à température nulle, comme on l'a vu dans la section 2. On va maintenant évaluer l'importance des effets anharmoniques sur la variation de la bande d'énergie interdite indirecte dans ce matériau. Le paramètre de maille déterminé pour la configuration d'équilibre est de 3.54 Å ce qui est en très bon accord avec le paramètre de maille expérimental de 3.57 Å. De même, la bande d'énergie interdite calculée est de 4.22 eV. Encore une fois, cette valeur sous-estime considérablement le seuil d'absorption qui est de 5.5 eV [10]. Cette

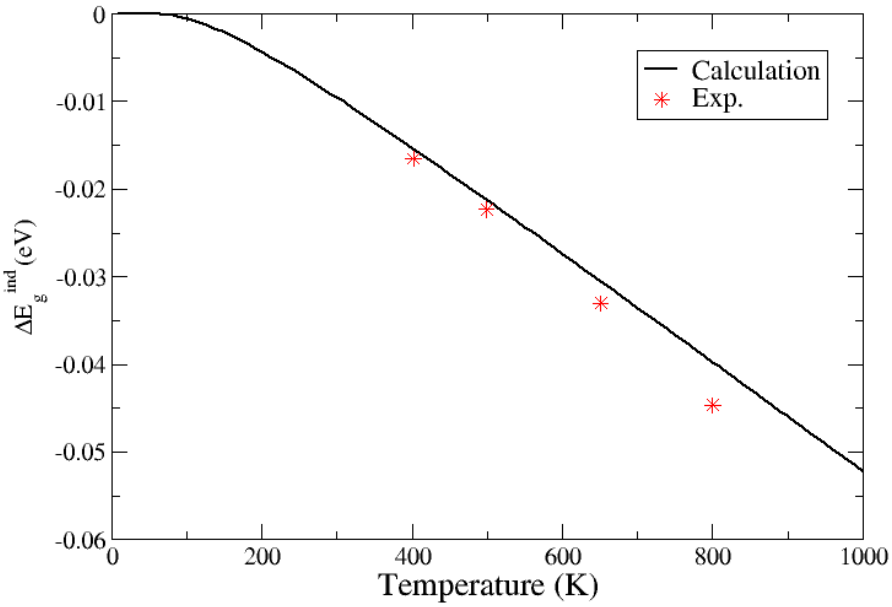

Figure 4.9 – Variation en température de la bande d'énergie interdite indirecte du germanium causée par la dilatation thermique. Le trait plein représente les résultats théoriques de cette étude et les points représentent les résultats expérimentaux tirés de la référence [90]. Les résultats expérimentaux proviennent de l'utilisation des résultats expérimentaux pour le coefficient de dilatation et pour la dérivée de la largeur de la bande d'énergie interdite selon la pression.

sous-estimation de plus d'un électron-volt est substantielle et on verra qu'elle pourrait mener à des problèmes dans l'évaluation des éléments de matrice de l'interaction électron-phonon puisque les valeurs propres entrent dans l'évaluation des dénominateurs de l'équation 3.74 et 3.75. Un calcul G_0W_0, incorporant les effets à plusieurs corps, que j'ai réalisé avec le même pseudopotentiel mène à une bande d'énergie interdite de 5.270 eV beaucoup plus en accord avec la valeur expérimentale.

Les propriétés thermodynamiques sont calculées à partir des fréquences phononiques déterminées à partir de l'approximation locale de la densité. Le carbone étant beaucoup plus rigide et léger que le silicium et le germanium, les modes de vibrations sont beaucoup plus énergétiques, comme on peut le voir dans le tableau récapitulatif, tableau 4.I, présenté dans la conclusion de ce chapitre. Les paramètres de Grüneisen, représentés à la figure 4.10, calculés à partir de ces fréquences sont tous positifs et varient rapidement dans la zone de Brillouin. Le diamant ne présentera pas de contraction comme le silicium

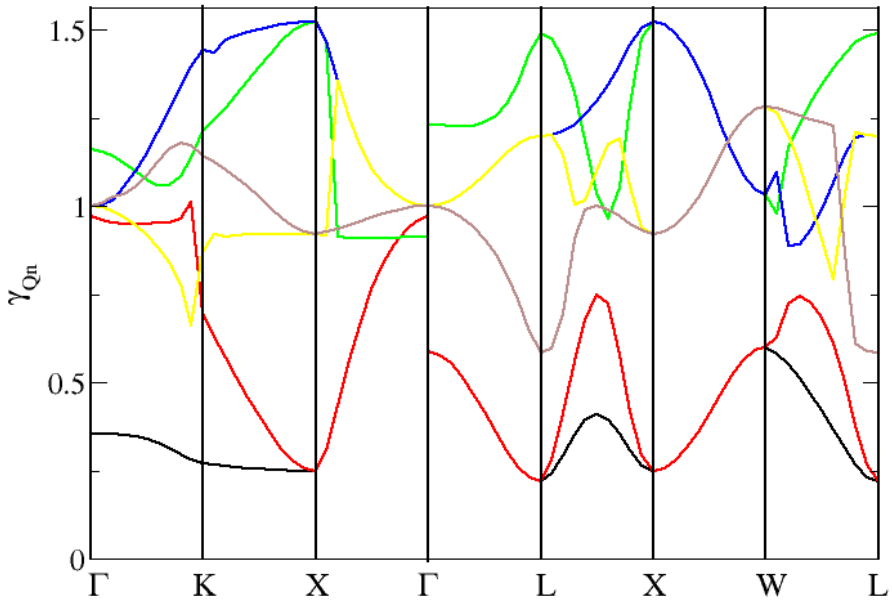

Figure 4.10 – Paramètres de Grüneisen du diamant calculés à partir de la méthode des différences finies. Les lignes rouge et noire correspondent aux branches TA, la ligne verte à la branche LA, les lignes brune et jaune aux branches TO et la ligne bleue à la branche LO.

et le germanium. En fait, les modes acoustiques près du centre de la zone de Brillouin ont

une valeur constante signalant qu'à faible température le coefficient de dilatation thermique devrait exhiber la dépendance simple en T^3 retrouvée dans la chaleur spécifique. Ceci est apparent dans la figure 4.12. Ce comportement fut mis en lumière par des expériences récentes [131] qui mesurèrent de façon très précise le coefficient de dilatation du diamant à très basse température ($\approx$ 5 K). Une déviation majeure à ce comportement est mesurée aux températures les plus faibles. Cette déviation est attribuée aux défauts de l'échantillon. Le coefficient de dilatation du diamant est aussi plus faible que celui des autres éléments de sa famille puisque son module de compression est beaucoup plus grand.

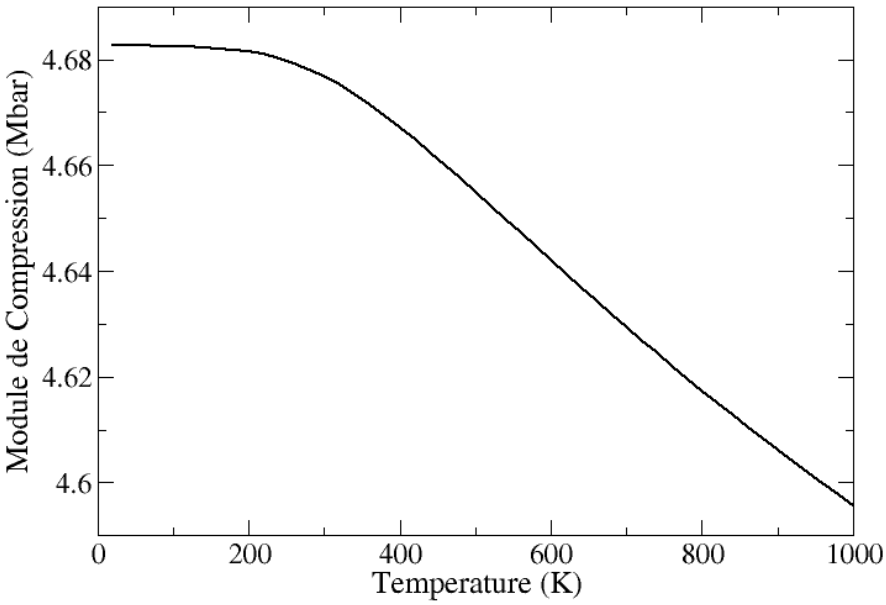

Figure 4.11 – Module de compression du diamant.

Le module de compression calculé est de 4.676 Mbar à 300 K ce qui est plus de quatre fois la valeur pour le silicium. Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale de 4.42 Mbar [25]. La dépendance en température du module de compression du diamant, représentée dans la figure 4.11, est plus grande que pour les autres éléments de sa famille. Encore une fois, cette dépendance demeure faible, ne variant que de 0.08 Mbar sur un intervalle de 1000 K.

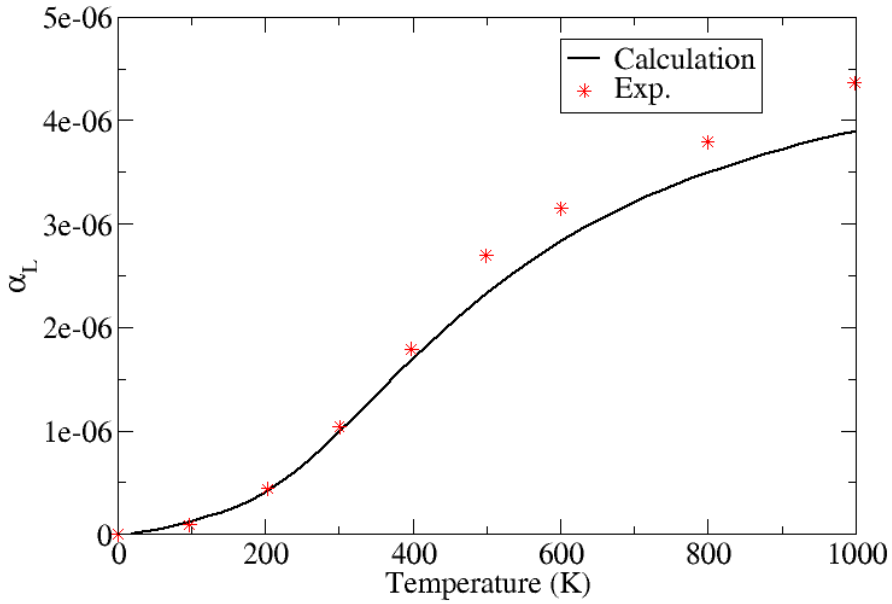

Figure 4.12 – Coefficient de dilatation du diamant calculé à partir des paramètres de Grüneisen. Le trait plein représente les résultats théoriques de cette étude et les points représentent les résultats expérimentaux tirés de la référence [131].

La dérivée selon la pression de la bande d'énergie interdite $\left(\frac{\partial E_{n\vec{k}}}{\partial P}\right)_T$ pour le diamant fut évaluée à 0.559 eV/Mbar ce qui est en bon accord avec la valeur mesurée de 0.55 eV/Mbar [51]. Cette valeur est dix fois plus petite que celle trouvée pour le germanium et trois fois inférieure à celle du silicium. La dilatation thermique du diamant ne devrait donc pas contribuer de façon importante à la variation de la bande d'énergie interdite indirecte. La variation calculée est présentée à la figure 4.13. La bande d'énergie interdite du diamant décroit de façon monotone et elle possède une dépendance en T^4 à basse température qui se transforme en une dépendance linéaire à grande température, un comportement en tout point similaire à celui de l'interaction électron-phonon. On s'attend donc que la variation totale ne possède pas de structure comme celle du silicium. De même, la contribution de la dilatation thermique est très faible, ne menant qu'à une correction de 10 meV à 700 K alors que l'interaction électron-phonon mène à une correction de 160 meV à cette même température. L'interaction électron-phonon domine donc la variation de la bande d'énergie interdite dans le diamant.

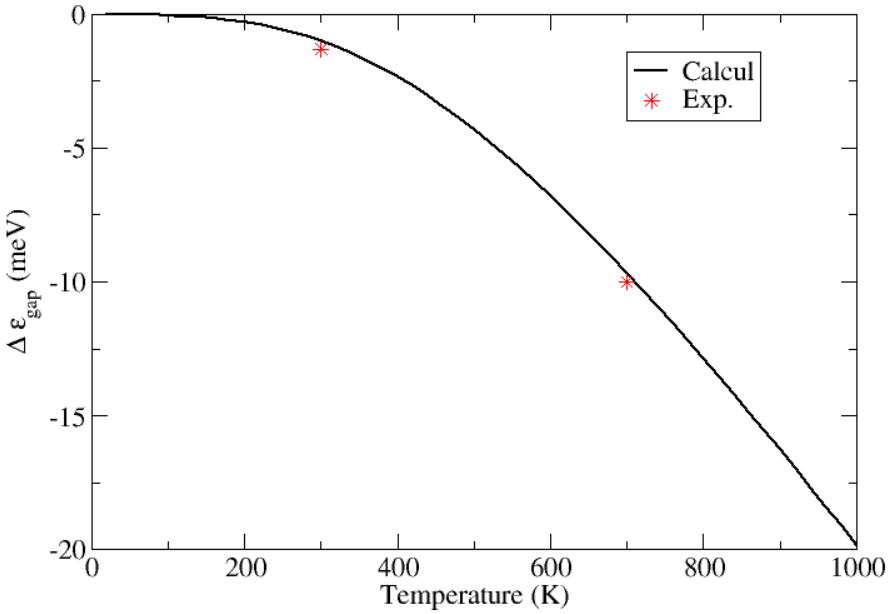

Figure 4.13 – Variation en température de la bande d'énergie interdite indirecte du diamant causé par la dilatation thermique. Le trait plein représente les résultats théoriques de cette étude et les points représentent les résultats expérimentaux tirés de la référence [153]. Les résultats expérimentaux proviennent de l'utilisation des résultats expérimentaux pour le coefficient de dilatation et pour la dérivée de la largeur de la bande d'énergie interdite selon la pression.

4.3 Conclusion

La contribution majeure des effets anharmoniques à la variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs fut reliée à l'effet de la dilatation thermique sur la dispersion des états électroniques. Cet effet anharmonique fut calculé dans l'approximation quasi harmonique par la méthode des différences finies appliquées à plusieurs volumes. Dans cette approximation, la dilatation thermique est caractérisée par les paramètres de Grüneisen qui ne possèdent pas de dépendance en température. Le silicium et le germanium possèdent des paramètres de Grüneisen négatifs, associés aux modes acoustiques transverses près de la frontière de zone, qui mène à une contraction du cristal à basse température. Dans le cas du diamant, tous les paramètres de Grüneisen sont positifs et le volume augmente de façon monotone avec la température. Les résultats obtenus sont résumés dans la tableau 4.I.

Dans le cas du diamant, le comportement simple du coefficient de dilatation (T^3) à basse température mène à une variation en température de la bande d'énergie interdite en T^4, tout comme l'interaction électron-phonon. Les termes anharmoniques n'induisent donc pas de structure supplémentaire dans cette variation. Dans le cas du silicium, la contraction du cristal entre 15 K et 125 K mène à un comportement très différent de celui provenant de l'interaction électron-phonon. On verra donc une bosse dans la variation totale de la bande d'énergie interdite. Pour le germanium, cette contraction est beaucoup plus faible et mène à une variation de la bande d'énergie interdite trop faible

	Si	Ge	diamant
ω_{max} (K)	740.17	431.85	2071
E_G (eV)	0.4318	0.27986	4.222
$\frac{\partial E_G}{\partial P}$ (eV/Mbar)	-1.791	5.01	0.55969
B (300 K) en Mbar	0.9456	0.774	4.677
α (300 K) en $10^{-6}K^{-1}$	5.524	5.57	0.981
a_{cell} (bohr)	2.856	2.936	1.874
ΔE_G (300 K) en eV	-0.00058	-0.0272	-0.0010

Tableau 4.I – Résultats obtenus à partir de simulation ab initio des propriétés du silicium, du germanium et du diamant.

pour être mesurable puisque l'interaction électron-phonon et le bruit provenant de défauts isotopiques est du même ordre de grandeur. De même, le silicium possède une structure intéressante à basse température avec une amplitude d'environ 2.0 meV. Malheureusement, celle-ci à le même signe que la contribution provenant de l'interaction électron-phonon. Elle est donc complètement dominée par celle-ci et elle n'est pas résolue dans les spectres expérimentaux présentés dans le chapitre 2.

Le coefficient de dilatation tend vers une constante à grande température, ainsi la correction induite sur les niveaux d'énergie devient linéaire dans cette gamme de température. Encore une fois, ceci est le même comportement que celui trouvé pour l'interaction électron-phonon. Les termes anharmoniques ne contribuent donc qu'à venir changer la pente de cette section linéaire. Dans le cas du diamant, cette variation est pratiquement négligeable puisqu'elle est un ordre de grandeur plus petite que celle provenant de la population des phonons. Par contre, dans le cas des atomes plus lourds, cette correction devient plus importante et contribue environ à un huitième de la variation totale.

CHAPITRE 5

APPROCHE BASÉE SUR LA THÉORIE DES PERTURBATIONS DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

Notre discussion des propriétés électroniques de la matière nous a permis de séparer le système en deux sous-systèmes plus facilement traitables avec des méthodes numériques, soit un système d'électrons dans un potentiel extérieur correspondant à des noyaux positifs fixés et un système formé des noyaux dans un potentiel harmonique déterminé par la densité à l'équilibre des électrons. Le premier système est décrit par l'équation de Schrödinger (3.4) alors que le deuxième obéit à l'équation du mouvement (3.29). La stratégie est donc simple. On doit déterminer les fonctions d'onde et les valeurs propres électroniques du réseau fixe pour ensuite calculer les constantes de force interatomique. Ensuite on peut résoudre l'équation déterminant les fréquences et les déplacements des vibrations atomiques.

Par contre, l'équation de Schrödinger du système électronique (3.4) est un problème à plusieurs corps très complexe. Les ressources numériques disponibles ne sont pas suffisantes pour s'atteler à la solution de cette équation pour plus d'une dizaine d'électrons. Le problème provient encore une fois de l'interaction entre plusieurs particules. Dans ce cas précis, c'est l'interaction entre les électrons eux-même qui nous empêche de simuler le système. Il faudra alors essayer de reformuler la théorie sous une forme plus simple. On verra qu'il est possible de faire une transformation des variables qui nous permettra de considérer seulement des électrons indépendants dans le potentiel extérieur. A partir de la solution du système pour les électrons indépendants, il sera possible de reconstruire les propriétés électroniques du système interagissant.

La procédure sommairement décrite dans le paragraphe précédent est l'approche Kohn-Sham [87] à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [74, 87]. Cette puissante méthode de simulation numérique à fait ses preuves dans plusieurs systèmes, pour une revue de la DFT voir la référence [105]. Le but de cette thèse n'est pas d'explorer ce formalisme, il ne sera donc pas décrit en détails. Je vais me contenter de faire

un très bref survol de la DFT pour permettre au lecteur non familier de comprendre les concepts qui seront nécessaires pour bien évaluer la suite de mes recherches. On verra en particulier que l'absence d'une fonctionnelle exacte nous force à faire des approximations qui mèneront à la sous-estimation systématique de la largeur de la bande d'énergie interdite. Par contre, cette sous-estimation dépendra du système étudié et il sera donc impossible d'estimer directement l'erreur.

Ayant survolé la méthode pour résoudre le système électronique dans un potentiel externe fixe, on discutera ensuite de la méthode des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [16, 61, 62, 152] qui est utilisée pour déterminer les constantes de force atomique. Cette méthode sera plus approfondie car la contribution majeure de mes recherches au domaine théorique est d'avoir reformulé la théorie de Allen-Heine-Cardona, présentée à la section 3.3, dans cette théorie. Je vais donc présenter la démonstration des équations utilisées dans mon implémentation. Les équations que nous trouvâmes furent codées dans la distribution ABINIT [49], une suite de logiciels libres développée par une collaboration mondiale d'experts dans le domaine des simulations des propriétés électroniques de la matière et chapeautée par Xavier Gonze, un de mes directeurs de thèse. On verra que la plus grande amélioration du formalisme par rapport à la théorie AHC sera de s'affranchir des niveaux intermédiaires dans le calcul des éléments de matrice de l'interaction électron-phonon. Ceci diminuera considérablement les ressources numériques nécessaires pour réaliser ce genre de simulation.

Comme on l'a vu à la section 3.4, la majorité des études précédentes utilisent des méthodes semi-empiriques. Il sera alors impossible de comparer directement nos résultats avec ceux contenus dans la littérature. Pour pallier à ce problème, j'ai aussi implémenté le calcul du modèle d'Allen-Heine-Cardona dans la distribution ABINIT, une tâche assez simple puisque les équations dérivées à partir de la DFPT sont très semblables à celles présentes dans ce modèle. Je vais donc présenter les résultats obtenus avec une étude ab initio de ce modèle pour des molécules diatomiques, le silicium, le germanium et le diamant. Ces résultats permettront de comparer les résultats de ma nouvelle méthode DFPT avec les prédictions de la théorie AHC. On pourra donc vérifier la validité du nouveau formalisme et la justesse de son implémentation numérique.

Enfin, la dernière section de ce chapitre discutera des résultats obtenus avec la méthode DFPT que j'ai développée. On verra que ces résultats sont en accord avec les prédictions du modèle de Allen-Heine-Cardona, lorsque celui-ci utilise suffisamment de niveaux intermédiaires. L'approximation faite dans le choix de la fonctionnelle mène à une sous-estimation des éléments de matrice de l'interaction électron-phonon, ce qui n'était pas le cas dans les études semi-empiriques précédentes. Ainsi, nos résultats seront systématiquement plus petits que dans ceux-ci. Par contre, ceci n'est pas une limitation de la méthode, un meilleur choix de fonctionnelle améliorera les résultats obtenus, comme c'est la cas dans l'étude de Marini [103] qui utilisa des quantités tiré de la méthode GW.

5.1 Une très (trop) brève introduction à la DFT

La difficulté majeure de l'équation (3.4) provient de l'utilisation de la fonction d'onde électronique $\phi(r_1, r_2, \ldots, r_{N_{el}})$. On a laissé tomber les coordonnées des noyaux pour simplifier les équations, mais il faut garder en mémoire dans la prochaine discussion que la résolution du problème électronique se fait pour un réseau fixe. De plus, j'ai noté explicitement les coordonnées de chaque électron pour montrer que la complexité de cette fonction augmente exponentiellement pour des matériaux réels, qui possèdent environ $N_{el} \approx 10 - 100$ dans leur cellule élémentaire. Il serait donc plus avantageux de remplacer cette formulation de la mécanique quantique par un formalisme ne nécessitant pas l'utilisation de la fonction d'onde électronique.

Le théorème de Hohenberg et Kohn (HK) [74] montre qu'une telle formulation est possible. Selon ce théorème, deux potentiels non identiques agissant sur un gaz d'électrons ne peuvent pas engendrer la même densité électronique. Il y a donc un homomorphisme entre le potentiel et la densité électronique. On peut inverser l'interprétation habituelle qui veut que le potentiel définit la densité électronique via l'équation de Schrödinger et considérer que c'est la densité électronique qui détermine le potentiel. Puisque dans la formulation standard de la mécanique quantique c'est le potentiel qui détermine toutes les propriétés du système, on peut conclure que la densité électronique détermine toutes les quantités du système.

Le théorème HK nous indique que des théories se basant uniquement sur la densité électronique sont formellement exactes si on se limite à des densités électroniques acceptables, c'est-à-dire qui correspondent à des états fondamentaux décrits par des potentiels physiquement plausibles. On peut alors écrire l'énergie totale du système électronique sous la forme :

$$E_{HK}[n] = \langle \phi[n] | -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 | \phi[n] \rangle + \langle \phi[n] | U_{ee} | \phi[n] \rangle + \int d\vec{r} V_{ex}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{II}. \quad (5.1)$$

Dans cette équation, r est maintenant la coordonnée à laquelle on évalue la densité électronique et $n = n(\vec{r})$ est la densité électronique. L'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron sont des fonctionnelles de la densité à travers les fonctions d'onde. Le terme E_{II} est l'énergie associée à l'interaction noyaux-noyaux qui peut être calculé indépendamment du calcul de la structure électronique. Ce terme ne sera donc pas inclus dans les prochaines équations. On regroupe l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron dans une seule fonctionnelle que l'on nomme $F_{HK}[n]$:

$$F_{HK}[n] = \langle \phi[n] | -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 | \phi[n] \rangle + \langle \phi[n] | U_{ee} | \phi[n] \rangle, \quad (5.2)$$

ce qui nous permet de réécrire l'énergie totale sous la forme :

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int d\vec{r}\, V_{ex}(\vec{r}) n(\vec{r}). \quad (5.3)$$

Cette fonctionnelle, $F_{HK}[n]$, est universelle, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas du potentiel externe provenant des noyaux. Ainsi, une seule fonctionnelle permet de décrire le système électronique de tous les matériaux. La dépendance sur la configuration des noyaux est complètement inclue dans le terme correspondant à l'application d'un potentiel externe local. Donc, en connaissant $F_{HK}[n]$ on peut calculer les propriétés électroniques de tous les systèmes en minimisant l'énergie totale en fonction de la densité électronique. De même, le théorème HK garantit que ce minimum coïncide avec l'énergie de l'état fondamental du système. On nomme les méthodes basée sur ce formalisme la théorie de la fonctionnelle de la densité [42].

Cette théorie représente une grande simplification par rapport à la formulation standard de la mécanique quantique en terme de l'équation de Schrödinger. Au lieu de la fonction d'onde électronique, c'est la densité électronique que nous considérons pour minimiser l'énergie. On est donc passé d'une fonction possédant N_{el} coordonnées à une fonction n'en possédant qu'une seule. Par contre, il y a deux problèmes majeurs qui empêchent l'application de ce résultat. Le premier est que la forme exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[n]$ en terme seulement de la densité n'est pas connue. Pire encore, la complexité de la fonction d'onde à été transférée à cette quantité dans nos équations, ce qui nous laisse présager qu'aucune forme simple pour cette fonctionnelle ne pourra être trouvée. Il sera donc nécessaire de faire des approximations pour trouver une expression pour cette fonctionnelle, ce qui aura des conséquences majeures sur les résultats de la DFT. Le deuxième problème est que les conditions exactes que doit respecter $n(\vec{r})$ pour être considérée acceptable comme densité associée à un état fondamental ne sont pas clairement établies. On se contente en général d'imposer le nombre d'électrons dans le système.

Le premier pas vers un formalisme efficace est de s'apercevoir que le théorème HK est valide pour toutes les formes possibles de l'interaction électron-électron. Il s'applique donc aussi à un système d'électrons non intéragissant. La fonctionnelle $F_{HK}[n]$ est beaucoup plus simple dans ce cas puisqu'elle ne correspond alors qu'à l'énergie cinétique des électrons soumis au potentiel externe, $T_s[n]$. Puisque les électrons n'intéragissent pas, leur fonction d'onde est séparable et on peut exprimer l'énergie cinétique sous la forme :

$$T_s[n] = \sum_{l}^{N_{el}} \int d\vec{r} \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi_l|^2. \tag{5.4}$$

Dans ce cas, l'utilisation des fonctions d'onde ne pose pas de problème car elles ne dépendent que des coordonnées d'une seule particule. Après avoir calculé l'énergie cinétique de notre système, l'énergie totale est calculée en utilisant l'équation (5.3). On suppose que le potentiel externe est connu. Donc, pour déterminer l'énergie totale il faut

calculer la densité à partir des fonctions d'onde à une particule :

$$n(\vec{r}) = \sum_{l}^{N_{el}} |\nabla \psi_l|^2. \tag{5.5}$$

On peut alors évaluer la contribution du potentiel externe à l'énergie totale. Les fonctions d'onde peuvent être calculées en utilisant le principe variationnel de Rayleigh-Ritz sur l'expression de l'énergie totale, en incorporant un multiplicateur de Lagrange λ_l pour assurer l'orthogonalité des fonctions d'onde. Cette procédure mène à l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ex}(r) \right] |\psi_l\rangle = \lambda_l |\psi_l\rangle, \tag{5.6}$$

démontrant que le formalisme d'Hohenberg et Kohn est exact et soluble dans le contexte des électrons non interagissant.

Dans leur article, Kohn et Sham [87] proposent de reformuler le problème des électrons interagissants en considérant des électrons non interagissants qui possèdent formellement la même densité électronique fondamentale que le système interagissant. Pour s'assurer de cela, il faut simplement incorporer dans l'énergie totale du système non interagissant des termes correctifs qui simuleront l'interaction entre les électrons. On utilise donc une fonctionnelle de la forme :

$$F_{KS}[n] = T_s[n] + \frac{1}{2}\int d\vec{r}\, d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[n]. \tag{5.7}$$

Le deuxième terme à droite est l'interaction électro-statique classique d'une distribution de charge avec elle-même et le troisième est ce que l'on nomme l'énergie d'échange et de corrélation. Cette énergie d'échange et de corrélation est définie par l'équation précédente et elle représente les corrections supplémentaires nécessaires pour transformer le problème des électrons non interagissants en un système avec des électrons interagissants. On peut donc écrire :

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + E_{ee} - \frac{1}{2}\int d\vec{r}\, d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}, \tag{5.8}$$

où $T[n]$ est l'énergie cinétique du système interagissant et E_{ee} est l'énergie associée à l'interaction électron-électron. Tout comme précédemment, on peut utiliser le principe variationnel pour obtenir une équation de type Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \underbrace{V_{ex}(r) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}}_{V_{SCF}} \right] |\psi_l\rangle = \sum_m \Lambda_{lm} |\psi_m\rangle, \tag{5.9}$$

où l'on a défini le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\vec{r})}$ et Λ_{lm} sont les multiplicateurs de Lagrange qui assurent la relation d'orthogonalité des fonctions d'onde :

$$\langle \psi_m | \psi_l \rangle = \delta_{ml}. \tag{5.10}$$

L'équation (5.9) est formellement exacte pour l'état fondamental du système interagissant et correspond à une équation pour des électrons non interagissants dans un potentiel effectif, nommé le champ auto-cohérent (« self-consistent field »). Ce potentiel effectif dépend de la solution de cette équation, puisqu'il est déterminé par la densité électronique donnée par l'équation (5.5). Ainsi, lorsque le potentiel d'échange et de corrélation est connu, il est possible de résoudre cette équation en utilisant une procédure autocohérente basée sur plusieurs méthodes numériques de minimisation.

Notons que les multiplicateurs de Lagrange et les énergies propres ne correspondent plus nécessairement à la même quantité, comme c'était le cas pour l'équation de Schrödinger à un électron. Cette différence provient de l'invariance de la densité, et donc de l'énergie totale et toutes autres quantités du système selon le théorème HK, sous une transformation unitaire des fonctions d'onde occupées. En effet, on peut considérer l'effet d'une matrice unitaire U_{lm} sur une fonction d'onde :

$$|\psi'_l\rangle = \sum_m U_{lm} |\psi_m\rangle. \tag{5.11}$$

Puisque la matrice est unitaire, $U^\dagger = U^{-1}$, l'effet de la transformation s'annulera pour tout produit scalaire des nouvelles fonctions d'onde. Ainsi, si on suppose que $|\psi_m\rangle$ est

une solution de l'équation de Kohn et Sham (5.9), on peut alors choisir une transformation unitaire qui rend diagonale la matrice des multiplicateurs de Lagrange. En multipliant l'équation (5.9) par $\langle\psi_m|$, on note que les paramètres de Lagrange correspondent aux éléments de matrices de l'hamiltonien :

$$\langle\psi_m|H_{KS}|\psi_l\rangle = \Lambda_{ml}, \tag{5.12}$$

où $H_{KS} = T_s[n] + V_{SCF}$ est l'hamiltonien de l'équation de Kohn-Sham. Ainsi, on peut définir une matrice unitaire qui rendra l'hamiltonien diagonal, ce qui est équivalent à l'équation de Schrödinger à une particule, on aura alors :

$$\sum_{lm} U_{al}\Lambda_{lm}U^{\dagger}_{mn} = \varepsilon_a\delta_{an}. \tag{5.13}$$

Dans ce cas, les multiplicateurs de Lagrange deviennent véritablement les énergies propres de notre hamiltonien. Cette liberté dans le choix de définition des fonctions d'onde occupées nous permettra plus tard de simplifier considérablement les équations de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité.

Le formalisme de Kohn-Sham constitue donc une implémentation simple de la théorie de la fonctionnelle de la densité, si une approximation facile à utiliser peut être trouvée pour le potentiel d'échange et de corrélation. Ce problème attire encore aujourd'hui beaucoup d'attention et plusieurs approximations de ce genre ont déjà été élaborées. Dans leur article original, Kohn et Sham proposent que chaque élément de volume contribue une énergie d'échange et de corrélation correspondant à l'énergie d'échange et corrélation associée à un gaz d'électrons homogènes possédant la même densité. On nomme cette méthode l'approximation de la densité locale (LDA) et elle s'écrit formellement :

$$V_{xc}[n(\vec{r})] = \left(\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] + n(\vec{r})\frac{\partial\varepsilon_{xc}}{\partial n}\right)_{n=n_h(\vec{r})}, \tag{5.14}$$

où $\varepsilon_{xc}[n_h(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes de densité $n_h(\vec{r})$. La valeur de $\varepsilon_{xc}[n_h(\vec{r})]$ fut calculée à partir de simulations Monte Carlo exactes par Ceperley et Alder [29] pour une gamme de densités et furent

paramétrisées par Perdew et Zunger [118].

Pour les semi-conducteurs, la LDA décrit bien les propriétés structurales et dynamiques du réseau : en général la bonne structure est trouvée à l'énergie minimum et les longueurs de liaison, la taille des vecteurs primitifs, le module de compression et les fréquences des vibrations sont tous déterminés avec une erreur de quelques pourcents par rapport à leurs valeurs expérimentales. Par contre, la LDA a aussi ses désavantages. Les deux plus grands étant surtout la grande erreur engendrée sur les énergies de cohésion moléculaires et cristallines et une sous-estimation systématique de la largeur de la bande d'énergie interdite des isolants et semi-conducteurs. En principe, la DFT est une théorie valide seulement pour l'état fondamental. Ainsi, les excitations électroniques du système ne sont pas nécessairement bien décrits. De plus, les fonctions d'onde et les énergies propres de la méthode Kohn-Sham n'ont aucune signification physique. Par contre, puisque cette méthode demeure l'une des plus efficace et que ses énergies propres sont en général qualitativement correctes, elle demeure l'une des fonctionnelles les plus utilisées pour décrire les états électroniques des matériaux.

5.2 La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité

Les fonctions d'onde et les énergies propres électroniques pour le réseau statique peuvent donc être calculées numériquement avec la DFT. Ainsi, nous avons résolu la première moitié du système adiabatique. Il reste maintenant à déterminer les déplacements harmoniques des noyaux. Pour cela, il faut déterminer la matrice des constantes de force interatomique définie, dans la section 3.2, comme la deuxième dérivée de l'énergie totale électronique E_{KS} selon les déplacements des noyaux :

$$\Phi_{ai,bj} = \frac{\partial^2 E_{KS}}{\partial R_{ai} \partial R_{bj}}, \tag{5.15}$$

où a, b sont des axes cartésiens et i, j sont des indices étiquettant les atomes dans le cristal. Cette quantité peut être évaluée directement en calculant l'énergie totale plusieurs fois, en changeant la position d'un noyau à chaque fois, et en utilisant la méthode des

différences finies. Comme on l'a déjà mentionnée dans la section 3.2, cette technique se nomme la méthode des phonons gelés. Cette méthode a l'avantage de demeurer conceptuellement très simple et de ne pas nécessiter le développement de nouveaux algorithmes numériques. Par contre, pour simuler des modes possédant de grandes longueurs d'onde, $\vec{Q} \to 0$, il faut utiliser des super-cellules de plus en plus grandes, rendant le calcul de plus en plus gourmand en ressources numériques. Ce problème est aussi présent chaque fois que l'on veut considérer un vecteur d'onde incommensurable avec les vecteurs primitifs de la zone de Brillouin.

On verra que la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) possède une structure permettant de s'affranchir du vecteur d'onde de la perturbation, ce qui permet d'éviter l'utilisation de super-cellules. On va donc réexprimer le formalisme de la DFT comme un développement en série en fonction des petits déplacements atomiques. Bien sûr, on pourrait formuler la DFPT de façon générale en considérant une perturbation quelconque, mais on se limitera dans cette thèse aux déplacements des noyaux. Pour une démonstration générale, le lecteur est invité à consulter la référence [62] dont la démonstration suivante est inspirée.

Donc, on veut exprimer la DFT comme un développement en série en fonction des petits déplacements atomiques. Pour cela, on va écrire la position instantanée de l'atome κ dans la cellule primitive l dont l'origine est $R_a(l)$ sous la forme :

$$R'_a(l,\kappa) = R_a(l) + \tau_a(l,\kappa) + u_a(l,\kappa), \tag{5.16}$$

où $\tau_a(l,\kappa)$ est la position de l'atome κ lorsqu'il est fixé dans son site dans le réseau de Bravais et $u_a(l,\kappa)$ est son déplacement instantané par rapport à ce site. On peut donc exprimer la variation du potentiel externe de l'équation de Kohn-Sham (5.9) agissant sur un électron en $\vec{r}$ comme la différence :

$$\Delta V_{ex}(\vec{r}) = \sum_{l,\kappa} \left(\frac{Z_\kappa}{|\vec{r} - \vec{R}(l) - \vec{\tau}(l,\kappa)|} - \frac{Z_\kappa}{|\vec{r} - \vec{R}(l) - \vec{\tau}(l,\kappa) - \vec{u}(l,\kappa)|} \right). \tag{5.17}$$

On peut alors écrire la variation du potentiel comme une série en ordre de peturbations

selon $u_a(l,\kappa)$:

$$\begin{aligned} V_{ex}(\vec{r}) &= V_{ex}^{(0)} + \Delta V_{ex}(\vec{r}) \\ &= V_{ex}^{(0)} + \sum_i \sum_{l,\kappa} V_{ex}^{(i)}(l,\kappa)(\vec{u}(l,\kappa))^i, \end{aligned} \tag{5.18}$$

avec,

$$V_{ex}^{(i)}(l,\kappa) = \frac{1}{i!}\frac{\partial^i V_{ex}(\vec{r})}{\partial \vec{u}(l,\kappa)^i}. \tag{5.19}$$

On utilisera cette notation pour toutes les quantités physiques. Le lecteur ne doit pas être induit en erreur par sa simplicité. Chaque fois que l'on a la quantité $(\vec{u}(l,\kappa))^i$ dans une expression, il faudra considérer tous les termes croisés, par exemple au deuxième ordre il faut écrire :

$$\sum_{l,\kappa,l',\kappa'} V_{ex}^{(i)}(l,\kappa,l',\kappa') : \vec{u}(l,\kappa)\vec{u}(l',\kappa'). \tag{5.20}$$

On peut répéter cette procédure en l'appliquant à la méthode Kohn-Sham pour la DFT. Pour cela, il faut écrire la densité électronique (5.5), l'équation de Kohn et Sham (5.9), la condition d'orthogonalité des fonctions d'onde occupées (5.10), l'hamiltonien de Kohn et Sham et les multiplicateurs de Lagrange (5.12) comme des séries en ordre de perturbation selon les déplacements atomiques. A l'ordre i, on peut exprimer ces quantités sous la forme :

$$n^{(i)}(\vec{r}) = \sum_{j=0}^{i} \sum_m \psi_m^{(j)*}(\vec{r})\psi_m^{(i-j)}(\vec{r}) \tag{5.21}$$

$$\sum_{j=0}^{i} H_{KS}^{(i)} \,|\psi_l^{(i-j)}\rangle = \sum_{j=0}^{i} \sum_m \Lambda_{lm}^{(i)} \,|\psi_m^{(i-j)}\rangle \tag{5.22}$$

$$\sum_{j=0}^{i} \langle \psi_m^{(j)} | \psi_l^{(i-j)} \rangle = 0 \text{ pour } i > 0 \tag{5.23}$$

$$\Lambda_{lm}^{(i)} = \sum_{j=0}^{i} \sum_{k=0}^{i} \langle \psi_l^{(j)} | H_{KS}^{(i-j-k)} \,|\psi_m^{(k)}\rangle \tag{5.24}$$

$$H_{KS}^{(i)} = T_s^{(i)} + V_{ex}^{(i)} + V_{xc}^{(i)} \tag{5.25}$$

De son côté, l'énergie électronique totale du système de Kohn-Sham, obtenue en

jumelant l'équation (5.7) avec l'équation (5.3), peut aussi être exprimée comme un développement en série. En utilisant les définitions précédentes pour les quantités à l'ordre i, on peut écrire l'énergie totale à l'ordre $i = 2n$ ou $i = 2n+1$:

$$\begin{aligned} E_{KS}^{(i)} &= \sum_m \sum_{j=0}^{n} \sum_{k=0}^{i-n-1} \sum_{l=0}^{n} \delta(i-j-k-l) \left\langle \psi_m^{(j)} | H_{KS}^{(k)} | \psi_m^{(l)} \right\rangle \\ &- \sum_{m,m'} \sum_{j=0}^{n} \sum_{k=0}^{i-n-1} \sum_{l=0}^{n} \delta(i-j-k-l) \Lambda_{mm'}^{(k)} \left\langle \psi_m^{(j)} | \psi_{m'}^{(l)} \right\rangle \\ &+ \sum_m \sum_{j=0}^{n} \sum_{k=i-n}^{i} \sum_{l=0}^{n} \delta(i-j-k-l) \left\langle \psi_m^{(j)} | (T_s + V_{ex})_{KS}^{(k)} | \psi_m^{(l)} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{i!} \frac{\partial^i}{\partial \vec{u}(l,\kappa)^i} E_{xc} \left[\sum_{j=0}^{n} \vec{u}(l,\kappa)^j n^{(j)} \right]_{\vec{u}(l,\kappa)=0} . \end{aligned} \tag{5.26}$$

Cette équation possède une structure assez étonnante. On remarque que seules les fonctions d'onde d'ordre n sont nécessaires pour calculer l'énergie totale jusqu'à l'ordre $i = 2n+1$. Ceci est le résultat de la combinaison de la théorie des perturbations avec le principe variationnel [61] et se nomme le théorème $2n+1$. Puisque l'énergie totale du système détermine toutes les propriétés de notre système, ce théorème nous permet d'affirmer que toutes les quantités physiques peuvent être calculées à l'ordre $2n+1$ à partir de la connaissance des fonctions d'onde jusqu'à l'ordre n et de l'hamiltonien jusqu'à l'ordre $i-n-1$. Seule le potentiel externe et l'énergie cinétique des électrons sont requis jusqu'à l'ordre $2n+1$. Par contre, le potentiel externe est supposé connu à tous les ordres, car il peut être calculé à partir de l'équation (5.17). De même, l'énergie cinétique est facilement calculable à tous les ordres, puisqu'elle correspond simplement au gradient des fonctions d'onde. Ainsi, le théorème $2n+1$ permet une grande simplification de la procédure itérative nécessaire en coupant presque de moitié le nombre de termes à considérer.

De plus, l'équation (5.26) montre que les énergies totales d'ordre $i = 2n$ sont variationnelles, en fait minimales, par rapport aux fonctions d'onde d'ordre n, puisqu'elles sont appliquées seulement sur des hamiltoniens non perturbés. On peut ainsi générer les fonctions d'onde d'ordre n en minimisant les énergie totales d'ordre $2n$ sous la contrainte

(5.23). Ceci permet une procédure itérative pour solutionner le problème jusqu'à l'ordre désiré. En partant des fonctions d'onde non perturbées, on peut minimiser l'énergie totale de deuxième ordre pour obtenir les fonctions d'onde de premier ordre. A partir de celles-ci, on peut calculer toutes les quantités au premier ordre, au second ordre et au troisième ordre. On peut ensuite continuer en calculant les fonctions d'onde du deuxième ordre en minimisant l'énergie totale au quatrième ordre et ainsi de suite.

Comme on l'a mentionné au début de cette section, l'énergie électronique totale au deuxième ordre correspond à la moitié des constantes de force interatomique (5.15) nécessaires pour calculer les fréquences phononiques. En effet, on a :

$$E_{KS}^{(2)} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E_{KS}}{\partial R_a(l,\kappa)\partial R_b(l',\kappa')} = \frac{1}{2}\Phi_{ab}(l\kappa;l'\kappa') \tag{5.27}$$

Ainsi, le formalisme de minimisation sous contrainte des énergies d'ordre pair pour obtenir les fonctions d'onde perturbées vient déterminer « gratuitement » les constantes de force interatomique. On pourra alors résoudre l'équation (3.29) pour obtenir les fréquences et les vecteurs de polarisation phononiques. Nous avons maintenant déterminé toutes les quantités nécessaires pour calculer directement les corrections aux énergies propres électroniques apportées par l'interaction électron-phonon en utilisant les équations du modèle de Allen-Heine-Cardona, voir les équations (3.73), (3.74) et (3.75) de la section 3.3.2. J'ai implémenté ce calcul dans la distribution ABINIT [49], me basant sur l'implémentation de la DFPT existant déjà dans le code. Par contre, il est plus intéressant d'exprimer les énergies propres du formalisme de Kohn-Sham en développement en série. On pourra ainsi construire un formalisme complètement auto-cohérent.

A ce stade, on possède déjà un formalisme applicable pour solutionner les propriétés dynamiques du réseau. Encore mieux, ce formalisme est très similaire à celui utilisé pour le calcul des fonctions d'onde dans la DFT, où il faut minimiser l'énergie totale de Kohn-Sham. On peut donc facilement implémenter cette procédure en utilisant les même routines de minimisation. Par contre, ces équations peuvent être encore simplifiées en considérant la liberté de jauge que nous avons rencontrée dans le formalisme de Kohn-

Sham. En effet, on peut choisir les multiplicateurs de Lagrange non perturbés :

$$\Lambda_{lm}^{(0)} = \varepsilon_l^{(0)} \delta_{lm}, \tag{5.28}$$

ce qui signifie que la matrice unitaire non perturbée nécessaire pour diagonaliser l'hamiltonien est simplement $U_{lm}^{(0)} = \delta_{lm}$. Pour les ordres supérieurs, nous avons aussi le choix dans la jauge des fonctions d'onde. On peut écrire l'équation (5.22) sous la forme :

$$(H_{KS}^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)}) \, |\psi_l^{(i)}\rangle = -\sum_{j=1}^{i} \left(H_{KS}^{(j)} |\psi_l^{(i-j)}\rangle - \sum_m \Lambda_{lm}^{(i)} \, |\psi_m^{(i-j)}\rangle \right), \tag{5.29}$$

où elle prend la forme de l'équation de Sternheimer auto cohérente [102]. Cette équation permet de calculer les fonctions d'onde d'ordre i à partir des fonctions d'onde d'ordre inférieurs. Elle est donc souvent utilisée à cet effet dans la littérature au lieu de la méthode variationnelle décrite précédemment. On peut projeter cette équation sur le sous-espace des fonctions d'onde inoccupées non pertubées en utilisant le projecteur P_c. Ceci donne l'équation :

$$P_c(H_{KS}^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)}) \, P_c|\psi_l^{(i)}\rangle = -\sum_{j=1}^{i} P_c H_{KS}^{(j)} |\psi_l^{(i-j)}\rangle + \sum_{j=1}^{i-1} \sum_m \Lambda_{lm}^{(i)} \, P_c|\psi_m^{(i-j)}\rangle. \tag{5.30}$$

On peut alors résoudre cette équation pour obtenir la contribution des états inoccupés aux fonctions d'onde d'ordre i. La partie des fonctions d'onde appartenant au sous-espace des états occupés est déterminé à partir de la relation d'orthogonalité (5.23) et le choix de la jauge. On peut alors choisir une jauge qui permet de minimiser la contribution des états occupés non perturbés aux fonctions d'onde perturbées. Pour cela, on définit la jauge de transport parallèle :

$$\langle \psi_l^{(0)} | \psi_m^{(i)} \rangle - \langle \psi_l^{(i)} | \psi_m^{(0)} \rangle = 0. \tag{5.31}$$

On peut alors réécrire la relation d'orthogonalité (5.23) :

$$\left\langle \psi_l^{(0)} | \psi_m^{(i)} \right\rangle = \begin{cases} -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \left\langle \psi_l^{(j)} | \psi_m^{(i-j)} \right\rangle & \text{si } i > 1 \\ 0 & \text{si } i = 1 \end{cases} . \tag{5.32}$$

Au premier ordre, les fonctions d'onde perturbées sont complètement construites à partir des états inoccupés. On peut donc utiliser les équations (5.31) et (5.32) avec l'équation (5.26) pour déterminer complètement les fonctions d'onde d'ordre supérieurs. Par contre, ce choix de jauge produit une matrice des multiplicateurs de Lagrange qui n'est pas diagonale. Ainsi, on ne peut pas considérer l'effet de la perturbation sur les énergies propres de l'hamiltonien de Kohn-Sham, ce qui est le but de notre analyse. On doit changer la jauge pour imposer une matrice des multiplicateurs de Lagrange diagonale, que l'on nommera la jauge diagonale. La jauge diagonale assure donc que les multiplicateurs de Lagrange sont égaux aux valeurs propres de l'équation de Kohn-Sham à tous les ordres.

Par contre, cette jauge est beaucoup plus difficile à implémenter que la jauge de transport parallèle. De même, elle n'est pas suffisante pour déterminer complètement les fonctions d'onde d'ordre supérieur. On possèdera toujours une invariance sur la phase et un choix de transformation unitaire pour les états dégénérés. Il est alors beaucoup plus pratique de solutionner les équations de la DFPT dans la jauge de transport parallèle et ensuite transformer nos quantités dans la jauge diagonale grâce aux matrices unitaires U_{lm}. Pour cela, il faut déterminer le développement en série des matrices unitaires. On note alors ces éléments de matrices comme ceux nécessaires pour passer des fonctions d'onde dans la jauge parallèle, $|\psi_m^{para}\rangle$, vers les fonctions d'onde dans la jauge diagonale,$|\psi_m^{dia}\rangle$:

$$|\psi_l^{dia}\rangle = \sum_m^{N_{val}} U_{lm} |\psi_m^{para}\rangle. \tag{5.33}$$

On écrit maintenant son développement en série,

$$|\psi_l^{dia(i)}\rangle = \sum_m^{N_{val}} \sum_{j=0}^{i} U_{lm}^{(j)} |\psi_m^{para(i-j)}\rangle. \tag{5.34}$$

Ce qui nous permet d'affirmer que les ordres supérieurs de la matrice unitaire permettent de transformer les fonctions d'onde d'ordre i de la jauge de transport parallèle vers la jauge diagonale. Remarquons que les fonctions d'onde diagonales vont dépendre de tous les ordres de la matrice unitaire et des fonctions d'onde dans la jauge de transport parallèle. Nous avons déjà vu que nous pouvions calculer les fonctions d'onde dans la jauge parallèle jusqu'à l'ordre voulu en minimisant les énergies totales d'ordre pair. Il faut donc maintenant déterminer les matrices unitaires.

A partir des propriétés des matrices unitaires et de l'équation (5.13), on peut alors écrire :

$$\sum_m \Lambda_{nm} U^*_{lm} = \varepsilon_l U^*_{ln}, \tag{5.35}$$

dont le développement en série est donnée par :

$$\sum_{j=0}^{i} \sum_m \Lambda^{(j)}_{nm} U^{(i-j)*}_{lm} = \sum_{j=0}^{i} \varepsilon^{(j)}_l U^{(i-j)*}_{ln}. \tag{5.36}$$

On peut réécrire cette expression en utilisant l'équation (5.28) et en retirant le terme non perturbé de la somme :

$$(\varepsilon^{(0)}_l - \varepsilon^{(0)}_m) U^{(i)*}_{lm} = \sum_{j=1}^{i} \left(\sum_m^{N_{val}} \Lambda^{(j)}_{nm} U^{(i-j)*}_{lm} - \varepsilon^{(j)}_l U^{(i-j)*}_{ln} \right). \tag{5.37}$$

Si nous considérons seulement les éléments de matrices non diagonaux, $l \neq m$, on obtient :

$$U^{(i)*}_{lm} = \frac{1}{\varepsilon^{(0)}_l - \varepsilon^{(0)}_m} \sum_{j=1}^{i} \left(\sum_m \Lambda^{(j)}_{nm} U^{(i-j)*}_{lm} - \varepsilon^{(j)}_l U^{(i-j)*}_{ln} \right). \tag{5.38}$$

Cette équation permet de calculer les éléments de matrice non diagonaux à l'ordre i en utilisant seulement les éléments de matrices d'ordre inférieur et les multiplicateurs de Lagrange jusqu'à l'ordre i. De même, pour obtenir les éléments de matrices diagonaux, on utilise directement la propriété des matrices unitaires, $1 = \sum_m U^*_{lm} U_{lm}$, pour l'écrire

en ordre de perturbation :

$$U_{mm}^{(i)*} + U_{mm}^{(i)} = \begin{cases} -\sum_{j=1}^{i-1} \sum_{l \neq m} U_{lm}^{(j)*} U_{lm}^{(i-j)} & \text{si } i > 1 \\ 0 & \text{si } i = 1 \end{cases} . \tag{5.39}$$

La partie complexe des éléments de matrice diagonaux n'est pas déterminée par cette équation. Ceci est une conséquence de l'invariance de phase des propriétés électroniques. On peut alors choisir la condition que les matrices unitaires soit hermitiennes :

$$U_{mm}^{(i)*} - U_{mm}^{(i)} = 0. \tag{5.40}$$

Maintenant que nous avons déterminé les matrices unitaires à tous les ordres, il est possible de passer de la jauge de transport parallèle à la jauge diagonale. On peut donc obtenir les valeurs propres de l'équation de Kohn-Sham à l'ordre i. Pour cela, on pose $l = m$ dans l'équation (5.37) et l'on obtient :

$$\varepsilon_m^{(i)} = \begin{cases} \Lambda_{mm}^{(i)} + \sum_{j=1}^{i-1} \left[\sum_n^{N_{val}} \Lambda_{mn}^{(j)} U_{mn}^{(i-j)*} - \varepsilon_m^{(j)} U_{mm}^{(i-j)*} \right] & \text{si } i > 1 \\ \Lambda_{mm}^{(i)} & \text{si } i = 1 \end{cases} . \tag{5.41}$$

Les énergies propres électroniques perturbées peuvent être calculées à partir des multiplicateurs de Lagrange, les matrices unitaires de transformation de jauge et la connaissance des énergies propres d'ordres inférieurs. Ceci nous donne une procédure itérative pour calculer la dépendance en température des énergies propres électroniques à tous les ordres.

5.3 Connexion avec le modèle de Allen-Heine-Cardona

L'interaction électron-phonon menant à la dépendance en température des niveaux électroniques des semi-conducteurs peut être décrite à partir des expressions précédentes de la DFPT. Selon la procédure utilisée précédemment, on peut écrire les corrections aux énergies propre électroniques, en remplacant l'indice identifiant les modes électronique,

m, par un indice plus approprié pour les cristaux, $n\vec{k}$:

$$\varepsilon_{n\vec{k}} = \varepsilon^{(0)}_{n\vec{k}} + \sum_{a,\vec{l}\kappa} \varepsilon^{(1)}_{n\vec{k},a,\vec{l}\kappa} u_{a,\vec{l}\kappa} + \sum_{a,\vec{l}\kappa,\vec{l}'\kappa'} \varepsilon^{(2)}_{n\vec{k},a,\vec{l}\kappa,b,\vec{l}'\kappa'} u_{a,\vec{l}\kappa} u_{b,\vec{l}'\kappa'}. \tag{5.42}$$

On peut alors passer à la représentation en termes de phonons en remplacant les déplacements atomiques par l'expression (2.27) dans cette équation. Comme à la section 3.3.1, le terme au premier ordre s'annulera dans la moyenne thermique, puisqu'il ne peut pas conserver le nombre de phonons. On peut maitenant voir que ce résultat est général. Seule les ordres pairs contribueront à la correction en température des niveaux électroniques dans les semi-conducteurs. En coupant le développement en série au deuxième ordre, nous engendrons donc des erreurs du quatrième ordre. On peut donc conclure que la description harmonique est suffisante pour décrire la physique derrière ce phénomène jusqu'à de très grandes températures, où la théorie des perturbations n'est plus applicable. Notons que la majorité des effets anharmoniques des ordres impairs sur les niveaux électroniques sont contenus dans le terme de dilatation thermique que nous avons traité dans la section 4.1.

A partir de l'équation (5.41), on peut évaluer l'énergie propre électronique au deuxième ordre. Pour cela il faudra évaluer plusieurs quantités au premier ordre et on commence donc par ceux-ci. On va supposer que toutes les quantités sont évaluées dans la jauge de transport parallèle et ensuite on va transformer à la jauge diagonale pour obtenir les énergies propres. Les indices indiquant les déplacements atomiques ne seront pas écrits pour alléger la notation. Pour les rajouter, il faut simplement ajouter ces deux indices aux quantités du deuxième ordre et un seul de ces indices aux quantités du premier ordre. On gardera cette notation simplifiée, sauf pour les résultats importants. Les multiplicateurs de Lagrange sont donnés par l'équation (5.24) et au premier ordre :

$$\Lambda^{(1)}_{\{n\vec{k}\},\{n'\vec{k}'\}} = \left\langle \psi^{(0)}_{n\vec{k}} | H^{(1)}_{KS} \, | \psi^{(0)}_{n'\vec{k}'} \right\rangle + \left\langle \psi^{(0)}_{n\vec{k}} | H^{(0)}_{KS} \, | \psi^{(1)}_{n'\vec{k}'} \right\rangle + \left\langle \psi^{(1)}_{n\vec{k}} | H^{(0)}_{KS} \, | \psi^{(0)}_{n'\vec{k}'} \right\rangle. \tag{5.43}$$

Or, dans la jauge de transport parallèle les deux derniers termes s'annulent puisqu'on

impose la relation (5.31). On a alors l'expression simplifiée,

$$\Lambda^{(1)}_{\{n\vec{k}\},\{n'\vec{k}'\}} = \langle \psi^{(0)}_{n\vec{k}} | H^{(1)}_{KS} \, | \psi^{(0)}_{n'\vec{k}'} \rangle, \tag{5.44}$$

qui montre que les multiplicateurs de Lagrange au premier ordre correspondent aux éléments de matrice de l'hamiltonien de Kohn-Sham au premier ordre. Les énergies propres électroniques au premier ordre sont seulement les éléments diagonaux des multiplicateurs de Lagrange, tel qu'indiqué par l'équation (5.41). Il est donc aisé de les calculer, bien que dans notre cas, nous allons les ignorer.

L'équation (5.39) montre que les éléments diagonaux des matrices unitaires sont nuls au premier ordre. De leur côté, les éléments non diagonaux sont donnés par l'équation (5.38) et deviennent au premier ordre :

$$U^{(1)*}_{\{n\vec{k}\},\{n'\vec{k}'\}} = \frac{-1}{\varepsilon^{(0)}_{n\vec{k}} - \varepsilon^{(0)}_{n'\vec{k}'}} \left(\sum_{n''\vec{k}''}^{N_{val}} \Lambda^{(1)}_{\{n'\vec{k}'\},\{n''\vec{k}''\}} U^{(0)*}_{\{n\vec{k}\},\{n''\vec{k}''\}} - \varepsilon^{(1)}_{n'\vec{k}'} U^{(0)*}_{\{n\vec{k}\},\{n'\vec{k}'\}} \right). \tag{5.45}$$

Encore une fois, cette expression peut être considérablement simplifiée. Pour le système non perturbé, on a choisi de considérer les multiplicateurs de Lagrange correspondant aux énergies propres électroniques, données par l'équation (5.28). Ainsi, la matrice unitaire non perturbée est simplement l'identité, $U^{(0)}_{\{n\vec{k}\},\{n'\vec{k}'\}} = \delta_{\{n\vec{k}\}\{n'\vec{k}'\}}$. On peut donc écrire les éléments non diagonaux de la matrice unitaire sous la forme :

$$U^{(1)*}_{\{n\vec{k}\},\{n'\vec{k}'\}} = \frac{-\Lambda^{(1)}_{\{n'\vec{k}'\},\{n\vec{k}\}}}{\varepsilon^{(0)}_{n\vec{k}} - \varepsilon^{(0)}_{n'\vec{k}'}}. \tag{5.46}$$

Remarquons que le dernier terme de l'équation (5.45) s'est annulé puisqu'on considère seulement les termes non diagonaux, $\{n\vec{k}\} \neq \{n'\vec{k}'\}$.

On peut maintenant exprimer l'énergie propre électronique au deuxième ordre, en utilisant l'équation (5.41), on obtient :

$$\varepsilon^{(2)}_{n\vec{k},a,\vec{l}\kappa,b,\vec{l}'\kappa'} = \Lambda^{(2)}_{\{n\vec{k}\},\{n\vec{k}\}} + \sum_{\{n'\vec{k}'\}}^{N_{val}} \Lambda^{(1)}_{\{n\vec{k}\},\{n'\vec{k}'\}} U^{(1)*}_{\{n\vec{k}\},\{n'\vec{k}'\}} - \varepsilon^{(1)}_{n\vec{k}} U^{(1)*}_{\{n\vec{k}\},\{n\vec{k}\}}. \tag{5.47}$$

Le dernier terme s'annule puisque les éléments diagonaux des matrices unitaires sont nuls au premier ordre comme l'indique l'équation (5.39). Il faut donc maintenant trouver l'expression des multiplicateurs de Lagrange au deuxième ordre. Pour cela, on utilise l'équation (5.24) pour obtenir :

$$\begin{aligned}\Lambda^{(2)}_{\{n\vec{k}\},\{n\vec{k}\}} &= \left\langle \psi^{(0)}_{n\vec{k}} | H^{(2)}_{KS} \, | \psi^{(0)}_{n\vec{k}} \right\rangle + \left\langle \psi^{(1)}_{n\vec{k}} | H^{(1)}_{KS} \, | \psi^{(0)}_{n\vec{k}} \right\rangle \\ &+ \left\langle \psi^{(0)}_{n\vec{k}} | H^{(1)}_{KS} \, | \psi^{(1)}_{n\vec{k}} \right\rangle + \left\langle \psi^{(1)}_{n\vec{k}} | H^{(0)}_{KS} - \varepsilon^{(0)}_{n\vec{k}} \, | \psi^{(1)}_{n\vec{k}} \right\rangle . \end{aligned} \tag{5.48}$$

En remplacant ce résultat, ainsi que les expressions (5.46) et (5.44) dans l'équation (5.47), on obtient :

$$\begin{aligned}\varepsilon^{(2)}_{n\vec{k},a,\vec{l}\kappa,b,\vec{l}'\kappa'} &= \left\langle \psi^{(0)}_{n\vec{k}} | H^{(2)}_{a,\vec{l}\kappa,b,\vec{l}'\kappa'} \, | \psi^{(0)}_{n\vec{k}} \right\rangle + \left\langle \psi^{(1)}_{n\vec{k},a,\vec{l}\kappa} | H^{(1)}_{b,\vec{l}'\kappa'} \, | \psi^{(0)}_{n\vec{k}} \right\rangle \\ &+ \left\langle \psi^{(0)}_{n\vec{k}} | H^{(1)}_{a,\vec{l}\kappa} \, | \psi^{(1)}_{n\vec{k},b,\vec{l}'\kappa'} \right\rangle + \left\langle \psi^{(1)}_{n\vec{k},a,\vec{l}\kappa} | H^{(0)}_{KS} - \varepsilon^{(0)}_{n\vec{k}} \, | \psi^{(1)}_{n\vec{k},b,\vec{l}'\kappa'} \right\rangle \\ &- \sum_{\{n'\vec{k}'\}}^{N_{val}} \frac{\left\langle \psi^{(0)}_{n\vec{k}} | H^{(1)}_{a,\vec{l}\kappa} \, | \psi^{(0)}_{n'\vec{k}'} \right\rangle \left\langle \psi^{(0)}_{n'\vec{k}'} | H^{(1)}_{b,\vec{l}'\kappa'} \, | \psi^{(0)}_{n\vec{k}} \right\rangle}{\varepsilon^{(0)}_{n\vec{k}} - \varepsilon^{(0)}_{n'\vec{k}'}} . \end{aligned} \tag{5.49}$$

Cette expression pour l'énergie propre au deuxième ordre est très semblable à celle du modèle de Allen-Heine-Cardona, trouvée à partir de la théorie des perturbations dépendantes du temps et donnée par l'équation (3.66). Tout comme précédemment, le premier terme correspond au blindage du potentiel cristallin retrouvé dans le formalisme de Debye-Waller. De même, le dernier terme possède la même forme que le terme de self-énergie de Fan sauf que cette fois la somme sur les états intermédiaires est limitée aux états électroniques occupés. Elle représente donc la contribution des bandes de valence au terme de self-énergie de Fan. Les trois termes supplémentaires incorporent de façon explicite la première correction aux fonctions d'onde et proviennent des multiplicateurs de Lagrange dans la jauge de transport parallèle. Dans cette jauge, les fonctions d'onde au premier ordre sont exprimées exclusivement en terme des fonctions d'onde des états non occupés. Ainsi, ces termes supplémentaires dans l'équation (5.50) correspondent à la contribution des états non occupés au terme de self-énergie de Fan.

Pour rendre ceci plus explicite, on peut multiplier l'équation de Sternheimer (5.29)

au premier ordre dans la jauge de transport parallèle par la fonction d'onde perturbée, $\langle \psi^{(1)}_{n\vec{k}}|$:

$$\langle \psi^{(1)}_{n\vec{k}}|(H^{(0)}_{KS} - \varepsilon^{(0)}_{l})\,|\psi^{(1)}_{n\vec{k}}\rangle = -\langle \psi^{(1)}_{n\vec{k}}|H^{(1)}_{KS}|\psi^{(0)}_{n\vec{k}}\rangle. \tag{5.50}$$

On voit alors que deux des termes supplémentaires s'annulent dans la jauge de transport parallèle. Le terme restant peut alors être exprimé en utilisant la représentation spectrale de Lehmann :

$$\langle \psi^{(0)}_{n\vec{k}}|H^{(1)}_{KS}|\psi^{(1)}_{n\vec{k}}\rangle = \sum_{\text{nonocc}} \frac{\langle \psi^{(0)}_{n\vec{k}}|H^{(1)}_{a,\vec{l}\kappa}\,|\psi^{(0)}_{n'\vec{k}'}\rangle\langle \psi^{(0)}_{n'\vec{k}'}|H^{(1)}_{b,\vec{l}'\kappa'}\,|\psi^{(0)}_{n\vec{k}}\rangle}{\varepsilon^{(0)}_{n\vec{k}} - \varepsilon^{(0)}_{n'\vec{k}'}}, \tag{5.51}$$

ce qui est bien l'expression reliée à la contribution des états non occupés au terme de self-énergie de Fan. Ainsi, l'équation (5.50) donne une méthode alternative pour calculer les éléments de matrice du modèle de Allen-Heine-Cardona. Pour se convaincre de ceci, comparons les équations précédentes avec l'équation (3.66) de la section 3.3.2. Il est maintenant évident que, dans le modèle AHC, la somme sur les états intermédiaires provient de la représentation des fonctions d'onde au premier ordre en terme d'une combinaison linéaire des fonctions d'onde non perturbées. Puisque les corrections engendrées par un déplacement atomique arbitraire peuvent être assez locales, il faut en général incorporer plusieurs états intermédiaires. On verra dans notre analyse des résultats obtenus avec le modèle d'Allen-Heine-Cardona, présentée à la section 5.4, qu'une représentation acceptable peut demander des centaines voir des milliers d'états non occupés. Ceci peut être un obstacle majeur à la réalisation de simulations sur des systèmes complexes, puisque le traitement de ces états non occupés demandent des ressources numériques accrues : un plus grand nombre d'opérations logiques et surtout une plus grande capacité de stockage.

L'avantage majeur du formalisme DFPT est donc de s'affranchir de la somme sur les états non occupés, diminuant ainsi considérablement les ressources numériques nécessaires. Comme on peut le voir dans l'équation (5.50), on doit seulement sommer sur les états occupés. Ceci provient de notre utilisation de la jauge de transport parallèle pour calculer les fonctions d'onde perturbées pour ensuite faire une transformation vers

la jauge diagonale. C'est cette transformation qui vient ajouter la contribution des états occupés et donc ajouter le dernier terme de l'équation. La contribution des états non occupés est calculée en évaluant les produits scalaires contenant les fonctions d'onde au premier ordre. Comme mentionné dans la discussion de la DFPT, ces fonctions d'onde sont déterminées directement à partir du caractère variationnel de l'énergie totale au deuxième ordre. Ainsi, les fonctions d'onde au premier ordre sont construites directement en utilisant la base considérée pour construire les fonctions d'onde indépendamment des fonctions d'onde non perturbées. Dans notre cas, ce sera directement à partir de la base d'ondes planes utilisée dans la distribution ABINIT.

La variation en température des énergies propres électroniques est alors donnée par l'expression :

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{k}} = \sum_{a,\vec{l}\kappa,\vec{l}'\kappa'} \varepsilon^{(2)}_{n\vec{k},a,\vec{l}\kappa,b,\vec{l}'\kappa'} u_{a,\vec{l}\kappa} u_{b,\vec{l}'\kappa'}, \tag{5.52}$$

où $\varepsilon^{(2)}_{n\vec{k},a,\vec{l}\kappa,b,\vec{l}'\kappa'}$ est donné par l'équation (5.50). Tout comme dans la section 3.3.2, on veut imposer l'invariance sous translation du cristal. En répétant la procédure de cette section, qui consiste à considérer l'effet d'une translation rigide du cristal, on obtient le résultat :

$$\sum_{\vec{l}'\kappa'} 2Re[\varepsilon^{(2)}_{n\vec{k},a,\vec{l}\kappa,b,\vec{l}'\kappa'}] = 0. \tag{5.53}$$

Cette condition nous indique que la moyenne des énergies propres au deuxième ordre est nulle pour conserver l'invariance sous translation. Les corrections induites par les déplacements atomiques sur les énergies propres électroniques correspondent à une moyenne pondérée par le carré des déplacements atomiques et ne s'annulent donc pas nécessairement. En fait, cette condition aura pour conséquence de conserver l'énergie moyenne électronique : pour chaque état augmentant en énergie avec la température, on pourra trouver un état ou des états diminuant d'une quantité suffisante pour compenser cette augmentation. Ceci devient évident si nous exprimons les énergies propres au deuxième ordre à partir d'une expression de somme sur tous les états intermédiaires, comme dans le modèle de Allen-Heine-Cardona et en inversant l'ordre des sommes.

Cette condition est plus difficile à inclure dans le formalisme général que dans le

cas du modèle de Allen-Heine-Cardona qui utilisait l'approximation des ions rigides. En inspectant l'équation (3.67), on se rend compte que l'on peut aussi exprimer l'invariance sous translation en modifiant les déplacements apparaissant dans l'équation (5.52) grâce à une transformation de Legendre [5] :

$$\sum_{a,\vec{l}\kappa,\vec{l}'\kappa'} \varepsilon^{(2)} u_{a,\vec{l}\kappa} u_{b,\vec{l}'\kappa'} \rightarrow \sum_{a,\vec{l}\kappa,\vec{l}'\kappa'} \varepsilon^{(2)} \big(u_{a,\vec{l}\kappa} u_{b,\vec{l}'\kappa'} - \frac{1}{2} u_{a,\vec{l}\kappa} u_{b,\vec{l}\kappa} - \frac{1}{2} u_{a,\vec{l}'\kappa'} u_{b,\vec{l}'\kappa'} \big). \quad (5.54)$$

Par souci de concision, on a supprimé les indices de $\varepsilon^{(2)}$ dans cette équation. La nouvelle expression est invariante sous translation du cristal même si $\varepsilon^{(2)}$ n'obéit à aucune condition de ce genre. Ceci peut être vérifié simplement à partir de la démonstration de la section 3.3.2. Dans ce cas, ce sont directement les déplacements qui s'annulent. Ainsi, l'invariance sous translation peut être directement exprimée dans notre formalisme en ne modifiant pas les énergies propres au deuxième ordre. Enfin, remarquons que cette modification de l'équation (5.52) vient annuler la contribution des termes diagonaux ($\{\vec{l}\kappa\} = \{\vec{l}'\kappa'\}$) des énergies propres au deuxième ordre. Dans la représentation Fourier, ces termes diagonaux correspondent aux contributions possédant un vecteur d'onde nul ($\vec{Q} = 0$). Il est alors évident que l'on retrouvera une expression très similaire à celle du modèle de Allen-Heine-Cardona. Cette procédure peut être utilisée directement avec ce modèle et mène exactement aux mêmes expressions trouvées dans cette section. En fait, l'équation (3.76) exprimant les termes de Debye-Waller non diagonaux, négligés par l'approximation des ions rigides, fut trouvée en appliquant cette méthode.

On peut maintenant exprimer les déplacements atomiques en termes des vecteurs de polarisation, en utilisant l'équation (2.27), pour obtenir l'expression DFPT pour la variation en température des niveaux électroniques des semi-conducteurs :

$$\Delta\varepsilon_{n\vec{K}} = \sum_{\vec{Q}j} \frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}} \big(\langle n_{\vec{Q}j} \rangle + \frac{1}{2} \big), \quad (5.55)$$

avec,

$$\frac{\partial \varepsilon_{n\vec{K}}}{\partial n_{\vec{Q}j}} = \frac{\hbar}{N\omega_{\vec{Q}j}} \sum_{\substack{\vec{l}\kappa,\vec{l}'\kappa' \\ ab}} \varepsilon^{(2)}_{n\vec{k},a,\vec{l}\kappa,b,\vec{l}'\kappa'} \Big\{ \frac{\vec{\xi}_a(\kappa,\vec{Q}j)\vec{\xi}_b(\kappa',-\vec{Q}j)}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} e^{i\vec{Q}\cdot[(\vec{l}-\vec{l}')+(\vec{\tau}_\kappa-\vec{\tau}_{\kappa'})]} - \frac{1}{2}\Big[\frac{\vec{\xi}_a(\kappa,\vec{Q}j)\vec{\xi}_b(\kappa,-\vec{Q}j)}{M_\kappa} + \frac{\vec{\xi}_a(\kappa',\vec{Q}j)\vec{\xi}_b(\kappa',-\vec{Q}j)}{M_{\kappa'}} \Big] \Big\}. \quad (5.56)$$

Les équations (5.50), (5.55) et (5.56) donnent l'expression DFPT de la variation en température des énergies propres électroniques dans les semi-conducteurs. La similitude de ces équations avec les équations (3.73), (3.74) et (3.75) montre bien que les deux formalismes sont complètement équivalents si l'on incorpore les termes non diagonaux de Debye-Waller, donnés par l'équation (3.76), dans le modèle de Allen-Heine et Cardona. Par contre, comme on l'a vu, la méthode DFPT possède un avantage majeur. Elle permet de s'affranchir de la somme sur les états électroniques non occupés lors de la construction des fonctions d'onde au premier ordre. La contribution des états de conduction aux fonctions d'onde au premier ordre est calculée grâce à la jauge de transport parallèle et grâce au principe variationnel, c'est-à-dire en minimisant l'énergie totale au deuxième ordre selon cette contribution.

Reste à aborder la question du temps de vie des états électroniques résultant des collisions avec les phonons. Ce temps de vie est associé à la partie imaginaire du terme de self-énergie de Fan. Par contre, pour obtenir ce résultat, il faut considérer la théorie des perturbations dépendante du temps. Or, la théorie de la fonctionnelle de la densité est indépendante du temps de par sa construction. Pour calculer le temps de vie, il faudrait alors passer à la théorie de la densité dépendante du temps (TDDFT) développée par plusieurs groupes [124]. Fidèle à l'esprit de l'approximation adiabatique, on ne va pas considérer la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps comme point de départ pour une telle démonstration. Ceci signifie que l'on néglige l'aspect temporel des déplacements électroniques. On ne considère que l'aspect temporel des déplacements ioniques. Pour cela, on va simplement insérer une petite composante complexe aux énergies propres électroniques correspondant à notre temps de vie. En principe, ceci vient modifier l'équation de Sternheimer auto-cohérente de l'équation (5.29) en la

rendant non hermitienne. Il faudrait donc élaborer un algorithme pouvant traiter convenablement ce genre de valeurs propres.

Au lieu de cela, on va utiliser la démonstration du modèle d'Allen-Heine-Cardona pour la partie imaginaire de la self-énergie de Fan. On utilisera alors l'équation (3.64), en calculant toutes les quantités présentes avec la DFT et la DFPT, pour obtenir les temps de vie électronique. Bien sûr, dans ce cas, on ne peut pas utiliser la puissance de l'approche DFPT. On est encore une fois obligés de réaliser la somme sur tous les états intermédiaires. Par contre, cette somme converge maintenant beaucoup plus rapidement puisque le temps de vie incorpore une fonction de Dirac représentant la conservation de l'énergie, c'est-à-dire que seuls les états situés très près en énergie de l'état considéré contribuent à cette somme. Donc, dans ce cas, l'approche DFPT ne représenterait pas un véritable avantage par rapport au modèle de Allen-Heine-Cardona.

5.4 Résultats ab initio de la variation en température de la bande d'énergie interdite des semi-conducteurs

Le formalisme DFPT présenté dans la section précédente fut implémenté dans la distribution ABINIT, un code de simulations des propriétés électroniques, cinétiques et optiques de systèmes périodiques basé sur l'approche Kohn-Sham de la DFT. Ce code est enregistré sous une license GNU General Public License (GPL) qui assure sa gratuité, l'accès ouvert à son code source et la permission de modifier et de distribuer toutes modifications du code gratuitement. Cette philosophie de logiciel libre a permis à la distribution ABINIT de gagner une vaste communauté internationale de développeurs et d'utilisateurs. Depuis ses débuts, le code a eu plusieurs changements de versions, majeurs et mineurs, qui lui ont fait gagner une grande gamme de fonctionnalités. Pour une description plus complète de l'ambitieux projet ABINIT, voir le site web, www.abinit.org, ou les articles [48, 49]. Mentionnons aussi que le dernier article décrivant le projet inclut une section, que j'ai écrite, sur l'implémentation décrite ici. Le lecteur est donc dirigé vers cet article pour des détails techniques de l'implémentation.

Le projet ABINIT est dirigé par Xavier Gonze, mon promoteur de l'Université Ca-

tholique de Louvain. Mon second promoteur, Michel Côté, est lui aussi un développeur de ce code et je lui dois mon introduction non seulement au domaine, mais aussi avec ce code. Tous les résultats qui suivront ont été réalisés avec la version 6.2.3 de ABINIT et selon le schéma suivant. Tout d'abord, une étude stricte de la convergence des propriétés structurelles, électroniques et dynamiques selon les paramètres d'échantillonnage de la zone de Brillouin et de la base d'ondes planes fut réalisée. Dans le cas des semi-conducteurs cristallins étudiés dans ce chapitre, ces paramètres sont divulgués dans le chapitre 4 et ne seront pas répétés ici. Ensuite, un calcul du système non perturbé est réalisé pour déterminer la fonction d'onde, la densité et les valeurs propres non perturbées. Enfin, plusieurs calculs DFPT sont réalisés, un pour chaque vecteur d'onde $\vec{Q}$, pour déterminer les matrices dynamiques et les dérivées deuxièmes des énergies propres électroniques.

A ce stade, tous les ingrédients nécessaires pour notre formalisme sont réunis et le calcul est réalisé avec un logiciel d'analyse, ANADDB, utilisé pour interpoler les matrices dynamiques et trouver les fréquences phononiques sur une grille plus dense. Cette procédure est similaire à celle utilisée lors du calcul de la contribution de la dilatation thermique à la variation en température des énergies propres électroniques de la section 4.

Il est très important de valider l'implémentation numérique de cette méthode en vérifiant que les résultats obtenus avec celle-ci reproduisent avec précision les propriétés simulées dans des études précédentes ou observées par des méthodes expérimentales. Cette étape de validation nécessite alors de considérer des systèmes dont la physique est déjà très bien connue ou des systèmes suffisamment simples pour qu'ils soient d'intérêt académique. Notre premier choix se tourna alors vers le silicium, le semi-conducteur le plus utilisé et le mieux connu en physique de la matière condensée.

Par contre, un problème de taille se présentait lorsque l'on voulait l'utiliser pour faire la validation de notre implémentation. Toutes les études précédentes utilisaient des méthodes semi-empiriques et, comme on l'a vu, la flexibilité des pseudopotentiels permettait de varier considérablement les résultats obtenus indépendamment de la méthode. Aucune étude ab initio n'avait encore été publiée à l'époque. On ne peut pas vraiment

comparer les résultats d'une étude ab initio et les résultats d'une étude semi-empirique puisque ces deux méthodes n'impliquent pas les mêmes approximations. Ainsi, il était pratiquement impossible de vérifier de façon précise et certaine la justesse de notre implémentation en comparant avec les études théoriques précédentes pour le silicium ou les autres semi-conducteurs cristallin.

De même, certaines études théoriques précédentes montraient que, bien qu'il y avait un accord qualitatif avec l'expérience, les résultats obtenus impliquaient jusqu'à 30% d'erreur par rapport à l'expérience. Cette erreur dépend bien sûr du pseudopotentiel utilisé. Par contre, l'auteur de cette thèse est convaincu qu'une bonne partie de cette erreur provient de l'approximation des ions-rigides réalisée dans toutes les études précédentes. On verra à la section 5.4.1.2 des résultats démontrant l'importance des erreurs induites par cette approximation. La comparaison directe avec les résultats expérimentaux est donc elle aussi à exclure comme test de validité de l'implémentation puisque l'approximation des ions-rigides, utilisée par la théorie, ne décrit pas de façon assez précise les processus à l'oeuvre dans les semi-conducteurs.

Il fallait donc trouver un système suffisamment simple pour que sa dépendance en température puisse être déterminée directement sans avoir recours à une procédure perturbative. Le système le plus simple que l'on peut considérer consiste en un seul oscillateur harmonique. Il est alors simple de simuler la variation des énergies propres électroniques du systèmes au fur et à mesure que la longueur du « ressort » est variée. On peut alors déterminer la variation en température grâce à la méthode des différences finies. Les systèmes parfaitement adaptés pour servir de premier test de validation était donc les molécules diatomiques.

Une fois cette validation préliminaire effectuée, on peut alors procéder à la comparaison de nos résultats avec les résultats de la théorie AHC appliquée dans un contexte ab initio, c'est-à-dire réaliser la somme sur les états intermédiaires avec des éléments de matrices calculés à partir de la DFT. On pourra alors valider que les deux formalismes sont équivalents. Pour cela, la théorie AHC fut aussi implémentée dans la distribution ABINIT.

5.4.1 Etude des molécules diatomique : l'importance du terme de Debye-Waller non diagonal

5.4.1.1 Introduction aux molécules diatomiques

Dans l'approximation adiabatique, les propriétés électroniques des molécules diatomiques peuvent être assez bien décrites en utilisant la théorie des orbitales moléculaires [78]. Dans cette théorie, on construit des orbitales pour la molécule complète en superposant les orbitales atomiques des atomes individuels sans les modifier. La symétrie finale de l'orbitale va déterminer sa place dans le diagramme énergétique. Les orbitales possédant le moins de noeuds sont généralement les moins énergétiques et sont associées à des nombres quantiques plus petits. La position exacte d'une orbitale ne peut pas être déterminée dans cette théorie, sans une simulation plus avancée au préalable pour déterminer les intégrales de recouvrement des orbitales. De façon générale, on obtient un ordonnement correspondant à celui de la figure 5.1 pour les orbitales les plus basses en énergie.

Les états électroniques déterminés par ces orbitales moléculaires sont ensuite remplis en respectant le principe de minimisation de l'énergie, l'exclusion de Pauli et les lois de Hund. En particulier, ce sont les lois de Hund qui mènent à de légères réorganisations des états électroniques dégénérés. Ainsi, lorsque deux atomes sont rapprochés pour former une molécule diatomique, il y a l'élaboration de niveaux électroniques tel que présentée à la figure 5.2.

Comme on peut le voir, les énergies propres des états électroniques changent lorsque la distance entre les atomes est variée. L'énergie de cohésion de la molécule diatomique est assurée par la diminution en énergie de ses niveaux électroniques occupés. Remarquons que ce sont les obitales moléculaires formées d'orbitales atomiques de même phase qui diminuent en énergie. On nomme ces orbitales les orbitales liantes. De même, les orbitales en désaccord de phase ont tendance à augmenter en énergie et on les nomme les orbitales anti-liantes. Cette dépendance des niveaux électroniques sur la longueur de lien est à l'origine de la dépendance en température des niveaux électroniques.

Dans cette étude de validation, on va s'intéresser seulement aux molécules de dihy-

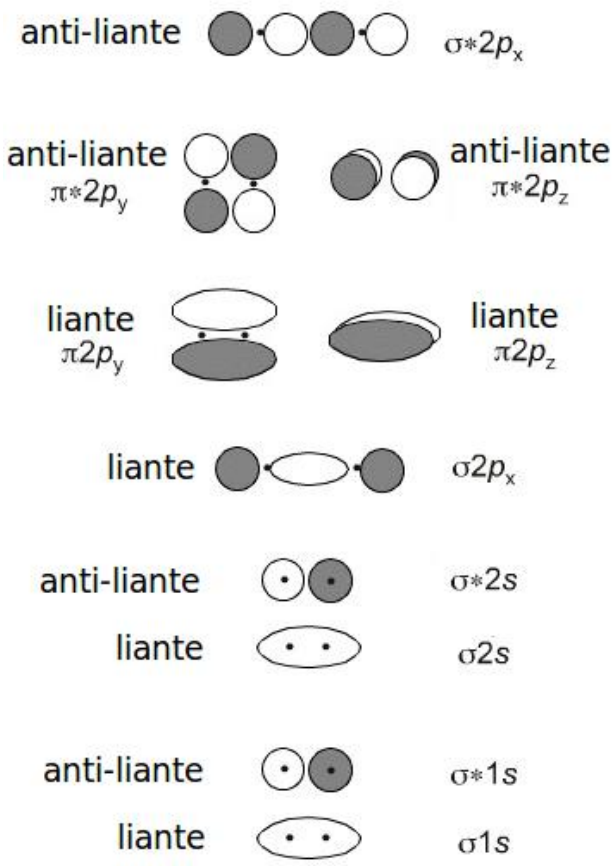

Figure 5.1 – Orbitales moléculaires des molécules diatomiques formées à partir des orbitales atomiques 1s, 2s et 2p.

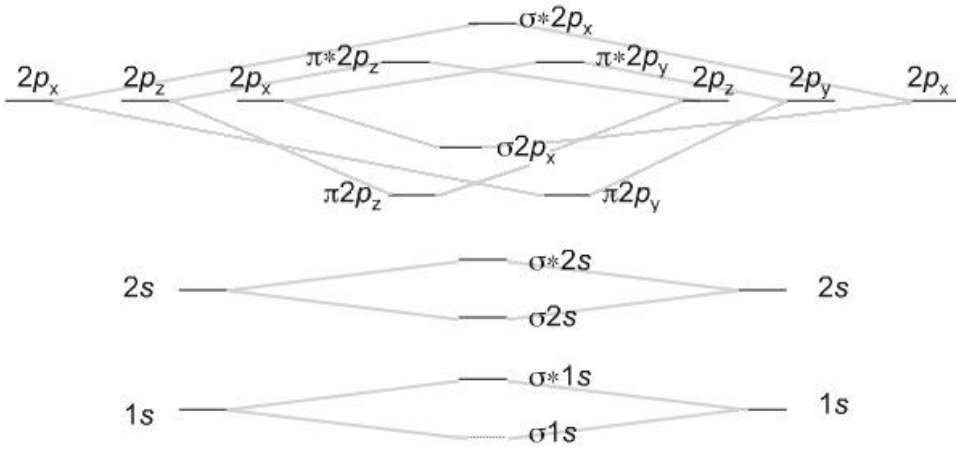

Figure 5.2 – Etats électroniques généraux prédits par la théorie des orbitales moléculaires pour les molécules diatomiques.

drogène (H_2), de diazote (N_2), le monoxyde de carbone (CO) et le fluorure de lithium (LiF). La molécule de dihydrogène ne possède que deux électrons situés dans le niveau $\sigma 1s$ qui forme l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée en énergie (HOMO). La première orbitale moléculaire non occupée (LUMO) est donc constituée de la $\sigma * 1s$. La différence en énergie entre ces deux états forme ce que l'on nomme la première transition optique. C'est l'analogue de la bande d'énergie interdite pour les molécules diatomiques. On va donc s'intéresser seulement à ces deux niveaux dans notre étude, bien que les autres soient tout aussi bien décrits par notre formalisme.

Les molécules de CO et de N_2 possèdent toutes les deux 14 électrons et elles sont donc iso-électroniques, c'est-à-dire qu'elles possèdent les mêmes niveaux électroniques bien que les énergies propres de ces niveaux ne sont pas les mêmes. Les HOMO de ces molécules sont pleines et elles sont formées de l'état $\sigma 2p$. Leurs LUMO sont constituées des états $\pi * 2p$, elles sont donc dégénérées. La dégénérescence de leurs LUMO nous permet de considérer un point important de la démonstration de notre formalisme. En effet, c'est la théorie des perturbations non dégénérée qui fut utilisée dans tout ce document. Le dénominateur des éléments de matrice de l'intéraction électron-phonon va s'annuler dans ce cas, signifiant clairement que nous excédons les limites de validité de

notre série perturbative.

Au niveau de l'implémentation, cette dégénérescence n'est pas problématique puisqu'une structure conditionnelle, « if », exclut tout les états menant à un dénominateur plus petit qu'un dix millième de Hartree (10^{-4}). Ainsi, la contribution de cette dégénérescence est simplement supprimée de notre simulation et ne mène pas à une divergence. Par contre, cette suppression de l'état dégénéré est une source d'erreur, puisqu'elle devrait en principe être traitée en utilisant la théorie des perturbations dégénérées, qui est difficile à implémenter de façon systématique. Ceci n'est pas implémenté dans notre formalisme et dans aucune étude de la littérature. Par contre, la symétrie des fonctions d'onde et des déplacements atomiques, orientés dans le sens de la longueur de lien, assurent que les éléments de matrices associés à des états dégénérés de leur LUMO s'annulent. Ainsi, la théorie des perturbations non dégénéré est valide pour les premières orbitales des molécules diatomiques.

Enfin, pour vérifier la validité de nos équations dans le cas de systèmes fortement ioniques, surtout la validité de l'approximation des ions-rigides, on va aussi considérer la molécule de LiF. Dans cette molécule, le caractère fortement ionique de la liaison vient contrevenir au schéma des orbitales moléculaires des autres molécules. La HOMO de LiF est formée de deux orbitales $2p$ remplies de l'atome de fluor et sont fortement localisés sur celui-ci. La HOMO est donc dégénérée dans ce cas. La LUMO correspond à une orbitale $\sigma*$ provenant de l'hybridisation sp entre l'obitale $2s$ du lithium et l'orbitale $2p$ du fluor. Cette orbitale est plus délocalisée entre les deux molécules. Les énergies propres de ces niveaux pour chacune des molécules, obtenues à partir de notre simulation DFT, sont présentées dans le tableau 5.I.

Les propriétés cinétiques des molécules diatomiques obéissent aux mêmes règles que ceux des cristaux. Nous avons aussi $3N_{atom}$ modes différents. Les trois premiers modes correspondent simplement à des translations rigides de la molécule selon les trois axes cartésiens. Ces modes sont bien sûr associés à des fréquences nulles. Ceci est l'analogue de la règle de somme acoustique présente dans les cristaux. De même, les molécules diatomiques possèdent deux modes de rotations. Si nous orientons l'axe de la molécule sur l'axe cartésien $\hat{x}$, ces deux rotations correspondent à des rotations autour de l'axe

	H_2	N_2	CO	LiF
HOMO (Ha)	-0.36805	-0.36793	-0.31964	-0.22703
LUMO (Ha)	-0.01225	-0.06350	-0.06569	-0.04052
LUMO-HOMO (Ha)	0.35580	0.30443	0.25395	0.18651
ω_{DFT} (cm-1)	4154.4	2385.4	2158.9	906.45
ω_{exp} (cm-1)	4159.5	2358.6	2143.3	NA
R_{DFT} (bohr)	1.4489	2.0661	2.1269	2.9402
R_{exp} (bohr)	1.4551	2.0743	2.1316	NA

Tableau 5.I – Paramètres électroniques et structurels des molécules de H_2, de N_2, de CO et de LiF. La fréquence de vibration, ω_{DFT}, et la longueur de lien, R, obtenues par le calcul DFT sont comparées aux valeurs expérimentales,ω_{exp} et R_{exp} provenant de la référence [77].

$\hat{y}$ et $\hat{z}$. Le traitement quantique des rotations d'un rotateur rigide mène à des niveaux d'énergie discrets :

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}, \tag{5.57}$$

où $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1+M_2}$ est la masse réduite du système. Le spectre d'absorption des molécules diatomiques possède donc des pics étroits dans la régions des micro-ondes correspondant aux transitions entre les différents états rotationnels. Tout comme pour les vibrations, ces rotations sont excités par un accroissement de la température. Bien sûr, ces rotations n'ont pas un effet direct sur les niveaux électroniques de la molécules. Par contre, la rotation de la molécule viendra modifier la longueur de lien de la molécule à travers la force centripète. Plus la molécule sera dans un état de rotation élevé en énergie, plus elle tournoie rapidement et plus sa longueur de lien est étirée. Cette modification de la longueur de lien viendra modifier l'énergie propre des états électroniques. Ce processus est l'analogue de la dilatation thermique des cristaux. Dans cette étude, on va négliger ce phénomène. Ainsi, on ne considérera pas les modes de rotation des molécules. Ceci vient limiter grandement l'application des résultats qui suivent pour comprendre les expériences dans lequel le mouvement de rotation domine généralement.

Enfin, le dernier mode de déplacement des molécules diatomiques est le mouvement de vibration correspondant à l'étirement de sa longueur de lien. Ceci est le seul mode

de vibration des molécules diatomiques et sa fréquence est donnée dans le tableau 5.I pour chaque molécule. En utilisant l'approximation harmonique, nous pouvons encore une fois décrire ces vibrations par le formalisme des phonons. Dans ce cas, la théorie de Allen-Heine-Cardona et le formalisme DFPT peuvent être appliqués pour déterminer la variation en température engendrée uniquement par cette vibration. C'est ce que l'on va considérer dans la suite de cette section.

5.4.1.2 L'influence des vibrations sur les niveaux électroniques des molécules diatomiques

Dans le cas des molécules diatomiques, la transformation de Legendre (5.54) prend une forme conceptuellement simple à comprendre. On peut écrire la variation de la longueur du lien interatomique, ΔR, comme la différence entre les deux déplacements atomiques individuels,

$$\Delta R = u_1 - u_2. \tag{5.58}$$

Cette variation de la longueur de lien est la seule à pouvoir contribuer à la variation des énergies propres électroniques. Bien sûr, on pourra écrire cette variation comme une série de Taylor pour obtenir un développement en puissance de ΔR. Le terme linéaire en ΔR correspond à la force du lien interatomique. Par contre, ce terme ne contribuera pas à la variation en température des énergies propres électroniques, si l'on néglige les mouvements de rotation des molécules diatomiques, qui ont tendance à modifier la longueur du lien interatomique de façon analogue à la dilatation thermique que nous avons discuté dans le chapitre 4. La variation en température provient donc du terme quadratique de la série de Taylor. On va donc s'intéresser seulement à ce terme :

$$\Delta\varepsilon_n = \frac{1}{2}\frac{\partial^2\varepsilon_n}{\partial R^2}(\Delta R)^2. \tag{5.59}$$

On peut maintenant comprendre l'effet de la transformation de Legendre sur notre système d'équations en explicitant $(\Delta R)^2$ en terme des déplacements atomiques individuels :

$$(\Delta R)^2 = u_1u_1 + u_2u_2 - 2u_1u_2. \tag{5.60}$$

Cette expression est similaire à la transformation (5.54), avec simplement une différence de signe et un facteur deux. La transformation de Legendre effectuée a donc permis de passer de la représentation en termes de déplacements atomiques individuels à la représentation en terme de la longueur de lien, garantissant le respect de la règle de somme acoustique dans nos équations.

On peut dériver l'expression de l'énergie propre d'un état électronique en termes des phonons directement à partir de l'équation (5.59). Pour cela, il faut exprimer la variation de la longueur de lien en fonction de la population moyenne des phonons. Pour cela, il faut simplement utiliser le résultat de la section 2.2.2.1, qui décrit la variation de la longueur de lien comme étant le déplacement d'un oscillateur harmonique :

$$\Delta R = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}(a^{\dagger} + a), \tag{5.61}$$

ce qui signifie que la moyenne thermodynamique du carré de la variation de la longueur de lien est :

$$\left\langle (\Delta R)^2 \right\rangle = \frac{\hbar}{\mu\omega}\left(\left\langle n(\omega)\right\rangle + \frac{1}{2}\right). \tag{5.62}$$

Dans ce cas, la pente de la section linéaire et la correction provenant du mouvement point-zéro des atomes correspondent directement à la valeur d'une seule constante décrivant l'interaction électron-phonon.

Suite à cette petite digression, on peut maintenant obtenir l'expression de la dépendance en température des énergies propres électroniques des molécules diatomiques tel que donnée par les modèles AHC et DFPT. Dans tout ce qui va suivre, on va utiliser la notation simplifiée déjà introduite dans la discussion du formalisme DFPT. On peut obtenir les expressions complètes associées aux différents modèles en remplacant $\varepsilon^{(2)}_{n,\kappa,\kappa'}$ par son expression dans ces modèles.

Puisque nous considérons maintenant des systèmes finis, les niveaux électroniques et phononiques ne possèdent pas de dispersion. Nous pouvons donc laisser tomber les sommations et les indices associés à l'échantillonnage de la zone de Brillouin, $\vec{k}$ et $\vec{Q}$. De même, comme les systèmes ne sont pas périodiques, on ne considère qu'une seule cellule

qui contient, en principe, tout l'espace. On se débarrasse alors des sommations et des indices reliés aux positions dans différentes cellules des atomes considérés, $\vec{l}$ et $\vec{l}'$. Il est important de remarquer que dans la pratique, les conditions aux frontières périodiques de Born- von Karman sont toujours utilisées par le code ABINIT. Pour simuler efficacement un système fini, il suffit d'utiliser une cellule de taille suffisante pour que les différentes images n'intéragissent pas entre-eux. Puisque nous considérons des systèmes neutres, les seuls interactions possibles sont dues soit au chevauchement des fonctions d'onde ou soit à l'interaction van der Waals. Ces interactions sont de caractère assez local, les fonctions d'onde possédant une décroissance exponentielle à grande distance des noyaux et les interactions van der Waals décroissant comme la sixième puissance de la distance. Ainsi, la taille des cellules nécessaire pour rétablir le caractère fini des systèmes considérés n'est pas restrictive. Tous les calculs de cette section furent réalisés avec une cellule cubique de 20 bohrs de dimension.

Les équations (5.55) et (5.56) se réduisent alors à :

$$\Delta\varepsilon_n = \frac{\partial\varepsilon_n}{\partial n}\big(\langle n(\omega)\rangle + \frac{1}{2}\big), \tag{5.63}$$

et

$$\frac{\partial\varepsilon_n}{\partial n} = \frac{\hbar}{\omega}\sum_{\kappa,\kappa'}\varepsilon^{(2)}_{n,\kappa,\kappa'}\Big\{\frac{\xi(\kappa)\xi(\kappa')}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} - \frac{1}{2}\Big[\frac{\xi(\kappa)\xi(\kappa)}{M_\kappa} + \frac{\xi(\kappa')\xi(\kappa')}{M_{\kappa'}}\Big]\Big\}. \tag{5.64}$$

Puisque les molécules diatomiques ne possèdent qu'un seul mode de vibration, correspondant à la variation de leur longueur de lien, nous avons aussi supprimé l'indice j. De même, nous avons placé la molécule sur l'axe cartésien $\hat{x}$ ce qui a permis de se débarrasser des indices cartésiens, a et b. Les équations sont donc écrites en supposant que les vecteurs sont dans l'axe du lien. Enfin, comme il n'y que deux atomes, on prendra une notation allégée utilisant les indices 1 et 2 pour indiquer les atomes. Ainsi, on utilisera ξ_1 et ξ_2 pour représenter la norme des vecteurs de polarisation associé à l'atome 1 et à l'atome 2.

En utilisant la définition des vecteurs de polarisation, on trouve la relation :

$$\xi_1^2 = \frac{M_2}{M_1}\xi_2^2. \tag{5.65}$$

De même, la relation d'orthonormalisation des vecteurs de polarisation se réduit dans le cas des molécules diatomiques à :

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 = 1. \tag{5.66}$$

Ces deux expressions nous permettent d'exprimer la norme des vecteurs de polarisation comme étant :

$$\xi_1 = -\sqrt{\frac{M_2}{M_1+M_2}} \tag{5.67}$$

$$\xi_2 = \sqrt{\frac{M_1}{M_1+M_2}}. \tag{5.68}$$

On peut alors remplacer ce résultat dans l'équation (5.64) pour obtenir l'expression :

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial n} = \frac{\hbar}{2\mu\omega}\left[\varepsilon^{(2)}_{n,1,2} + \varepsilon^{(2)}_{n,2,1}\right] = \frac{\hbar}{2\mu\omega} 2\mathrm{Re}\left[\varepsilon^{(2)}_{n,1,2}\right]. \tag{5.69}$$

Remarquons que cette équation est la même que celle trouvée grâce à la série de Taylor et le traitement harmonique de la variation de la longueur de lien, soit l'équation (5.62). Ceci n'est pas étonnant puisque les deux utilisent les mêmes hypothèses physiques de base. Cette équation est extrêmement simple : la dépendance en température d'un état électronique est complètement déterminée par une seule constante décrivant l'interaction électron-phonon. Ces constantes furent évaluées en utilisant le formalisme DFPT pour plusieurs molécules diatomiques et les résultats sont présentés dans le tableau 5.II. Tous les résultats de ce tableau sont réalisés en utilisant des pseudopotentiels de type Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH) [70] qui nécessitent des bases d'ondes planes possédant des énergies cinétiques de coupure très élevées. Le choix de ce type de pseudopotentiel est justifié un peu plus tard, lorsque l'influence du pseudopotentiel est exploré dans le cas de la molécule de dihydrogène. Pour obtenir une précision de 1

meV sur les énergies propres électroniques, une base de 175 Hartree fut utilisée pour le LiF et le N_2. Pour le H_2 et le CO, il fut trouvé que 130 Ha était suffisant pour obtenir cette précision. Une cellule cubique possédant un paramètre de maille de 20 bohrs était suffisante pour isoler les molécules de ses images : les énergies propres ne variaient plus lorsque le volume de la cellule était augmentée d'avantage.

L'équation (5.59) nous permet d'évaluer la constante décrivant l'interaction électron-phonon grâce à la méthode des différences finies. Pour évaluer numériquement la dérivée seconde des énergies propres électroniques, on va réaliser plusieurs calculs DFT pour déterminer les énergies propres électroniques pour différentes longueurs de lien et utiliser l'expression des différences finies symétrique :

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial R^2} = \frac{\varepsilon_n(R+h) + \varepsilon_n(R-h) - 2\varepsilon_n(R)}{h^2} + O(h^2). \tag{5.70}$$

L'erreur engendrée par l'évaluation symmétrique de la dérivée deuxième est quadratique dans le paramètre h. Il faut donc privilégier des déplacements minuscules pour minimiser l'erreur engendrée par la méthode des différences finies. De même, l'utilisation de petits déplacements permet de s'assurer que l'on n'échantilllonne que la section harmonique du potentiel. Par contre, puisque notre évaluation des énergies propres électroniques est soumise à des erreurs numériques, il faut s'assurer que les déplacements ne soient pas trop petits pour que les variations induites soit dominées par le bruit numérique. Il est alors plus prudent de calculer plusieurs fois la dérivée deuxième des énergies propres, pour des déplacements de plus en plus grand, pour s'assurer que les résultats ne varient pas.

Puisque l'erreur est quadratique dans le déplacement h, on peut évaluer l'erreur produite par ce déplacement en calculant une seconde fois la dérivée seconde des énergies propres, mais cette fois avec un paramètre $2h$. Dans ce cas, on obtient alors une erreur quadruplée :

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial R^2} = \frac{\varepsilon_n(R+2h) + \varepsilon_n(R-2h) - 2\varepsilon_n(R)}{4h^2} + O(4h^2), \tag{5.71}$$

Si l'erreur numérique demeure la même, la différence entre ces deux évaluations doit donc correspondre à trois fois l'erreur encourue sur la première évaluation utilisant une variation h. On peut alors retirer cette erreur pour obtenir une quantité précise jusqu'au troisième ordre dans le paramètre h. C'est exactement cette procédure qui fut utilisée pour évaluer les dérivées secondes des énergies propres présentes dans le tableau 5.II. Ces valeurs furent obtenus avec le paramètre $h = 0.04$ bohr. Avant de comparer ces résultats avec ceux obtenus avec la DFPT, il faut constater que la méthode des différences finies n'utilise que l'approximation adiabatique et l'approximation harmonique. Ainsi, le résultat obtenu par la méthode des différences finies doit être égal au terme calculé par le formalisme DFPT si et seulement si l'approximation des ions-rigides, utilisée dans le calcul DFPT pour négliger la dérivée deuxième du potentiel auto-cohérent, n'engendre pas d'erreur appréciable.

Or, ceci n'est clairement pas le cas si l'on inspecte le tableau 5.II. La méthode DFPT mène à une constante décrivant l'interaction électron-phonon pour la transition HOMO-LUMO environ deux fois plus grande que celle trouvée en utilisant la méthode des différences finies dans le cas de H_2. De même, pour la molécule de N_2 cette constante est surestimée d'environ 11%, et de 60 % pour le LiF. Dans le cas de la molécule de monoxyde de carbone, on trouve une sous-estimation de 12 %. On est donc forcé de conclure que soit notre implémentation du formalisme DFPT contient des erreurs ou soit que les approximations utilisées dans l'élaboration du formalisme ne sont pas adéquates. On verra que cette erreur est engendrée par l'approximation des ions-rigides.

C'est maintenant que l'utilisation des molécules diatomiques devient intéressante pour tester notre implémentation. La simplicité de ces molécules en font des systèmes parfaits, non seulement pour tester mon implémentation des équations précédentes en comparant seulement une constante, mais aussi pour évaluer l'importance du terme de Debye-Waller non diagonal (NDDW). En effet, l'équation (3.72) montre que l'approximation des ions-rigides, qui consiste à négliger les termes non diagonaux de la seconde dérivée du potentiel auto-cohérent, a pour conséquence de négliger les variations de la matrice diélectrique induites par les déplacements du second atome. Ainsi, la contribution non diagonale du potentiel auto-cohérent provient exclusivement de l'interaction

électron-électron responsable du blindage du potentiel coulombien. C'est-à-dire, que l'on néglige le réarrangement de la densité électronique pour blinder les champs électriques locaux engendrés par les déplacements atomiques.

Il est possible de calculer directement la contribution de ces réarrangements dans les molécules diatomiques grâce à la méthode des différences finies. Comme on l'a vu à la section 5.1, l'interaction électron-électron est contenue dans le potentiel d'Hartree et d'échange-corrélation, V_{Hxc}. Il est alors possible d'imprimer la valeur de ce potentiel sur une grille dans l'espace réel pour différents déplacements atomiques. On peut ensuite procéder à l'évaluation numérique de ses dérivées deuxièmes grâce à la méthode des différences finies. Puisque ce sont les termes non diagonaux qui nous intéressent, c'est-à-dire la dérivée selon le déplacement de l'atome 1 et du déplacement de l'atome 2, on alors doit évaluer :

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 V_{Hxc}}{\partial u_1 \partial u_2} &= \frac{1}{4hk}\Big[V_{Hxc}(u_1+h,u_2+k)+V_{Hxc}(u_1-h,u_2-k) \\ &- V_{Hxc}(u_1+h,u_2-k)-V_{Hxc}(u_1-h,u_2+k)\Big]+O(hk). \qquad (5.72)\end{aligned}$$

On peut ensuite calculer directement le terme NDDW qui correspond à :

$$\left\langle \Psi_n^{(0)} \right| \frac{1}{2}\frac{\partial^2 V_{Hxc}}{\partial u_1 \partial u_2} \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle = \int dr \frac{1}{2}\frac{\partial^2 V_{Hxc}}{\partial u_1 \partial u_2} \Psi_n^{*(0)} \Psi_n^{(0)}. \qquad (5.73)$$

Cette procédure fut appliquée dans le cas des molécules diatomiques de H_2, de N_2, de CO et de LiF, en utilisant des déplacements atomiques de $h = k = 0.04$ bohr et de $h = k = 0.08$ bohr. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.II. On peut voir que ce terme vient rétablir l'accord entre le résultat DFPT et la procédure des différences finies : la somme du terme de Fan, du terme de Debye-Waller diagonal (DDW) et du terme NDDW est en accord jusqu'à la sixième décimale avec les résultats obtenue grâce à la méthode des différences finies. L'erreur restant peut être imputée à l'erreur engendrée par notre procédure de différences finies. Ceci vient donc montrer que le terme NDDW est la principale source d'erreur du formalisme DFPT utilisant l'approximation des ions-rigides. De même, ces résultats viennent démontrer la validité de l'implémen-

tation numérique de ce formalisme. Notons par contre, que le terme NDDW n'est pas évalué pour les systèmes plus complexes, comme les semi-conducteurs cristallins.

De plus, ceci est la première évaluation directe de l'importance du terme NDDW dans des systèmes réels et l'on doit conclure que l'approximation des ions-rigides est mauvaise dans tous les cas étudiés. On peut se douter que ceci est un résultat général, dépassant le cadre des molécules diatomiques, puisque l'on s'attend à des variations similaires dans le blindage électronique dans le cas des cristaux semi-conducteurs. On peut aussi voir que dans la majorité des cas le terme NDDW vient annuler en partie la contribution provenant des termes de Fan et DDW. On peut comprendre ceci puisque la règle de somme acoustique garantit que le terme de DW complet doit venir annuler en partie le terme de Fan. Ainsi, le terme NDDW est un terme manquant à cette annulation partielle. Il est intéressant de constater que ceci n'est pas toujours le cas. Pour la molécule de CO, le terme NDDW vient s'ajouter au terme de Fan et de DDW dans le cas de la LUMO et de la transition HOMO-LUMO dans cette molécule, puisque la variation de la LUMO domine dans cette molécule.

Dans le cas du LiF, l'erreur engendrée pour la HOMO dégénérée est un peu plus grande, mais ceci à pour origine la grande localisation de la HOMO autour de l'atome de fluor engendrant des erreurs numériques dans l'évaluation de sa dérivée seconde avec la méthode des différences finies. Ceci fut vérifié en réalisant de petites translations de la molécule toute entière. Suite à ces translation, il y avait des variations dans l'énergie propres de la HOMO de l'ordre de grandeur de l'erreur observée. Par contre, les erreurs engendrées dans les énergies propres de la LUMO étaient beaucoup plus petites. Ces erreurs proviennent de la base qui est insuffisante pour bien décrire le potentiel d'échange-corrélation, engendrant des violations de la règle de somme acoustique. Le calcul ne fut pas répété en augmentant la base puisque ce calcul utilisait déjà une base définie par une énergie cinétique de coupure de 175 Hartree rendant les calculs très demandant en temps.

La molécule de dihydrogène présente un avantage supplémentaire par rapport aux autres molécules. L'hydrogène ne possédant qu'un seul électron, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un pseudopotentiel. Ceci nous permet de vérifier l'effet des pseudopoten-

		DDW + FAN	NDDW	Total	Diff. Finie
H_2	HOMO	-0.1537792	0.0834663	-0.0703129	-0.0703087
	LUMO	-0.0038501	0.0054309	0.0015809	0.0015819
	LUMO-HOMO	0.1499292	-0.0780350	0.0718938	0.0718906
N_2	HOMO	-0.1434389	0.1248886	-0.0185503	-0.0188289
	LUMO	0.1230293	0.0967334	0.2197626	0.2197722
	LUMO-HOMO	0.2664682	-0.0281553	0.2383129	0.2386011
CO	HOMO	-0.0128687	0.0577108	0.0448420	0.0448244
	LUMO	0.0853891	0.0722377	0.1576268	0.1575478
	LUMO-HOMO	0.0982578	0.0145269	0.1127847	0.1127233
LiF	HOMO	-0.0396112	0.0108321	-0.0287791	-0.0284375
	LUMO	-0.0018114	-0.0033077	-0.0051191	-0.0051438
	LUMO-HOMO	0.0377998	-0.0141397	0.0236600	0.0232938

Tableau 5.II – Deuxième dérivée des énergies propres électroniques des états électroniques des molécules diatomiques exprimées en $\frac{Ha}{bohr^2}$.

tiels ab initio dans le calcul des éléments de matrice de l'interaction électron-phonon. Pour cela, les calculs précédents furent répétés en utilisant un pseudopotentiel Troullier-Martins [134] et en utilisant le potentiel coulombien non blindé. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.III.

Les résultats précedents furent réalisés avec la même longueur de lien, correspondant à la position d'équilibre trouvée avec le pseudopotentiel HGH, et la même énergie cinétique de coupure. Le seul paramètre ayant changé entre ces trois calculs est le pseudopotentiel. On voit que la variation totale de la largeur de la bande d'énergie interdite obtenue à partir du pseudopotentiel Troullier-Martins est 30 % plus grande que celle obtenue avec le pseudopotentiel HGH. Par contre, les autres propriétés du système, fréquence du mode de vibration et les énergies propres électroniques, n'ont pas variée. Notons que l'accord entre le résultat de la méthode des différences finies et le résultats DFPT demeurent très bon pour le pseudopotentiel Troullier-Martins. Il est donc clair que le formalisme ab initio possède aussi une certaine flexibilité au niveau des pseudopotentiels permettant de changer les éléments de matrice de l'interaction électron-phonon.

Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, les énergies propres électroniques et la fréquence de vibration ne dépendent que de la dérivée première du potentiel auto-cohérent

		DDW + FAN	NDDW	Total	Diff. Finie
HGH	HOMO	-0.1537792	0.0834663	-0.070312	-0.070308
	LUMO	-0.0038501	0.0054309	0.001580	0.001581
	LUMO-HOMO	0.1499292	-0.0780350	0.071893	0.071890
T-M	HOMO	-0.1927283	0.0989851	-0.093743	-0.093648
	LUMO	-0.0051932	0.0077453	0.002552	0.002556
	LUMO-HOMO	0.1875351	-0.0912398	0.096295	0.096204
Coulomb	HOMO	-0.1537214	0.0833226	-0.070398	-0.070376
	LUMO	-0.0038719	0.0054579	0.001586	0.001589
	LUMO-HOMO	0.1498495	-0.0778647	0.071984	0.071966

Tableau 5.III – Etude de la sensibilité des simulations sur le choix des pseudopotentiels pour le H_2. Les résultats représentent la dérivée seconde des énergies propres selon les déplacements atomiques. Les données sont exprimées en $\frac{Ha}{bohr^2}$.

alors qu'ici nous évaluons les deuxièmes dérivées de ce potentiel. Ils est donc normal que ces dernières soient plus sensibles aux erreurs numériques engendrées par la génération des pseudopotentiels. Il est donc extrêmement important de considérer des pseudopotentiels très précis comme les HGH. Leur précision est confirmée par les résultats obtenus avec le potentiel coulombien non blindé qui sont identiques à ceux obtenus avec les HGH. Ainsi, ce type de pseudopotentiel devrait être privilégié dans ce genre d'étude. Par contre, ces pseudopotentiels sont très durs, c'est-à-dire qu'ils nécessitent de très grandes énergies cinétiques de coupure. Dans le cas de l'hydrogène, on a vu que cette énergie de coupure correspondait à 130 Ha. Pour le potentiel coulombien non blindé, l'énergie cinétique de coupure nécessaire était de 150 Ha. Ainsi, l'utilisation des pseudopotentiels HGH dans ce cas ne présentait pas un très grand gain.

Il est intéressant de mentionner que les études précédentes furent répétées en laissant relaxer la longueur de lien pour chaque pseudopotentiel. Dans ce cas, il fut trouvé que les résultats ne variaient pas de façon significatives, même lorsque la longueur de lien a diminué de 10 % pour le pseudopotentiel TM. Les éléments de matrice de l'interaction électron-phonon ne semblent donc pas trop sensibles aux erreurs faites autour de la configuration d'équilibre. La structure du pseudopotentiel lui-même est à l'origine de la variation observée, c'est-à-dire que son rayon de coupure est trop grand. En diminuant

le rayon de coupure, l'accord avec le potentiel coulombien est rétabli.

La prochaine étape de validation du code est de comparer les résultats obtenus avec la DFPT et les résultats obtenus avec l'application directe de la théorie AHC à partir des données DFT. Dans le cas de la théorie AHC, un paramètre supplémentaire doit être pris en compte lors des études de convergence, le nombre d'états intermédiaires que l'on considère dans la somme de l'équation (3.75). La figure 5.3 présente les résultats de cette étude de convergence pour la dérivée seconde de l'énergie propre de la HOMO de la molécule de dihydrogène. Comme on peut le voir, pour obtenir une quantité bien convergée, il faut inclure jusqu'à 2000 états intermédiaires dans nos calculs. On est bien loin des 30 états considérés dans les études précédentes pour les semi-conducteurs massifs, comme le silicium et le germanium. Cette lente convergence prend son origine dans le caractère très local des corrections apportées à la fonction d'onde lorsque les atomes sont déplacés. Pour construire ces corrections à partir des états non perturbés, il faut inclure des états de très haute énergie et possédant ainsi plusieurs noeuds.

Ce grand nombre d'états intermédiaires vient alourdir considérablement les calculs. Pour cette simple molécule diatomique, le calcul nécessita environ 18 heures pour obtenir cette constante décrivant l'interaction électron-phonon avec le pseudopotentiel Troullier-Martins nécessitant une base possédant une énergie cinétique de coupure de seulement 30 Hartree. Si nous avions utilisé les pseudopotentiels HGH nécessitant une base plus complète, soit une énergie cinétique de coupure de 130 Hartree, le calcul aurait pris environ huit fois plus de temps.

La ligne pointillée rouge dans la figure 5.3 rerésente les résultats DFPT qui sont bien sûr indépendants du nombre d'états considérés. Ce calcul DFPT fut réalisé en considérant seulement 10 niveaux électroniques. Ainsi, cette simulation ne nécessita que deux petites minutes pour obtenir des résultats en parfait accord avec une valeur convergée de la théorie de AHC. L'algorithme DFPT est donc beaucoup plus efficace que la théorie AHC et peut permettre de simuler des systèmes qui autrement auraient nécessité des ressources numériques trop grandes. Enfin, la ligne pointillée bleue dans la figure 5.3 donne un repère visuel pour évaluer l'importance du terme NDDW puisqu'elle représente le résultat obtenu par différence finie.

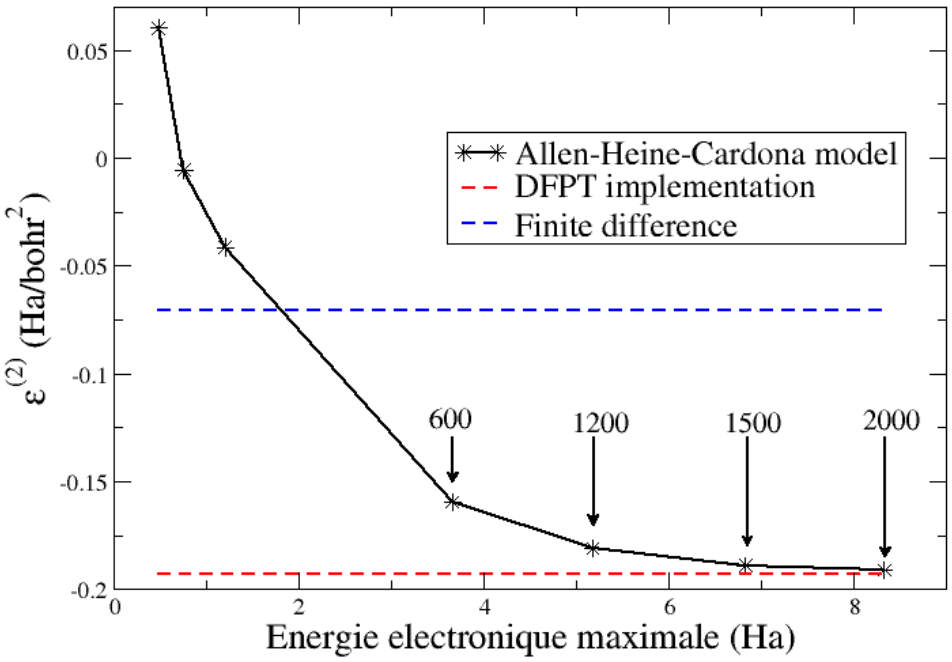

Figure 5.3 – Convergence de la constante décrivant l'interaction électron-phonon associée à la HOMO de la molécule de dihydrogène en fonction de l'énergie de l'état électronique intermédiaire le plus élevé pour le modèle de Allen-Heine-Cardona. Les flèches donnent le nombre d'états intermédiaires inclus dans la somme pour le modèle AHC. La méthode DFPT, représentée par la ligne pointillée rouge, donne un résultat indépendant du nombre d'états considérés. La ligne pointillée bleue indique le résultat obtenue par différences finies et permet d'évaluer l'importance du terme NDDW.

Pour terminer notre étude des molécules diatomiques, nous pouvons maintenant calculer la dépendance en température de leurs énergies de transition HOMO-LUMO, telle que donnée par notre formalisme. Notons que cette variation n'a pas d'interprétation physique claire dans le cas des molécules diatomiques. En effet, les énergies de transition observées dans les gaz correspondent à des ensembles de transitions indépendentes dans lesquels l'état de vibration et de rotation des molécules changent. Ils faudrait donc inclure dans le formalisme précédent la variation en température des états dynamiques des molécules diatomique. Les variations purement électroniques présentées dans la figure 5.4 ne représentent donc pas les varations réelles des spectres. Par contre, elle donne une idée du déplacement global des ensembles de transtions. Encore une fois, je veux prévenir le lecteur que ces résultats ne représentent que la contribution provenant du mode de vibration et que l'on a complètement négligé les rotations qui auront une contribution provenant de l'étirement de la molécule. En général, les rotations tendent donc à diminuer l'énergie de séparation HOMO-LUMO. Les résultats sont présentés dans la figure 5.4 pour les molécules diatomiques. On y voit que la vibration de leurs longueurs de lien vient augmenter leurs énergies de séparation HOMO-LUMO.

Puisque l'interprétation de la théorie AHC n'est pas évidente dans le cas des molécules, l'inclusion de la figure 5.4 est justifiée par le désir de montrer le comportement de ce modèle. Il est intéressant de remarquer que le cas des molécules diatomiques est le seul dans lequel le modèle empirique de Viña, présenté à la section 2.2.2, est rigoureusement exact. Les résultats obtenus présentent bien le plateau à basse température représentant que la molécule est dans son état fondamental de vibration, c'est-à-dire la correction provient totalement du mouvement point-zéro. Comme on s'y attend, les largeurs de ces plateaux sont proportionnelles à la fréquence de vibration de ces molécules, présentée dans le tableau 5.I. Puisque les fréquences de vibrations sont élevées, le mouvement point-zéro domine jusqu'à des températures très supérieures à la température ambiente. Les corrections induites par le mode de vibration demeurent donc très faibles sur une très grande gamme de température, sa valeur maximale étant de 12.72 meV pour le H_2 jusqu'au dessus de mille kelvins. Ainsi, ces variations en température des molécules diatomiques sont difficilement observables puisque les mouvements de rotations

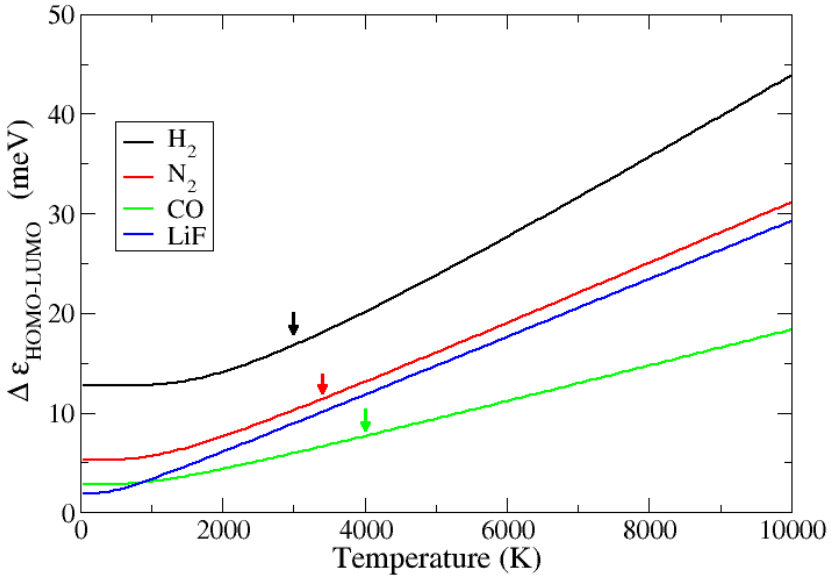

Figure 5.4 – Variation en température de l'énergie de séparation HOMO-LUMO pour les molécules diatomiques considérées dans cette études. Les flêches indiquent les températures auxquels les molécules diatomiques se dissocient suite aux collisions intermoléculaires dans l'état gazeux.

vont dominer à ces températures, car leurs énergies propres sont très inférieures à celle du mode de vibration. La section linéaire à haute température n'est jamais réellement atteinte dans le cas des molécules diatomiques à l'état gazeux, puisque les températures de dissociation par collisions intermoléculaires, représentée par des flêches dans la figure 5.4, sont atteintes en premier.

5.4.1.3 Conclusion de l'étude des molécules diatomiques

L'étude de ces quatres molécules diatomiques a permis de déterminer avec certitude la validité de l'implémentation DFPT développée durant mon doctorat. En effet, il fut montré que les résultats de la simulation DFPT concordaient avec les résultats obtenus avec la méthode des différences finies jusqu'à la limite de précision de cette dernière méthode. Dans cette étude, le terme NDDW fut évalué, pour la première fois dans ce genre d'étude, grâce à la dérivée seconde du potentiel de Hartree et d'échange-corrélation. Ce terme mena à une annulation partielle de la somme des termes de Fan et de DDW

qui ne peut être négligée dans aucune des molécules considérées. La contribution de ce terme négligé dans les études précédentes correspond à 11 % du terme traditionnellement inclu dans le CO et à 60 % dans le LiF. L'approximation des ions-rigides doit donc être abandonnée pour restaurer la correspondance entre les simulations et l'expérience. Malheureusement, ceci ne sera pas réaliser dans cette thèse puisque le calcul du terme NDDW demeure difficile.

La molécule de dihydrogène permit aussi de vérifier si la flexibilité reliée aux pseudopotentiels qui fut observée dans les études semi-empirique était toujours à l'oeuvre dans les études ab initio. Bien sûr, les pseudopotentiels ab initio conservant la norme possèdent moins de paramètres ajustables que les pseudopotentiels semi-empiriques puisqu'ils sont générés suivant une procédure assurant la validité de leur propriétés de diffusion. Par contre, une variation de l'ordre de 30 % fut observée pour la dérivée seconde des énergies propres électroniques entre les pseudopotentiels Troullier-Martins et les pseudopotentiels HGH. Cette variation n'a pas changé les autres propriétés de la molécule. Les résultats furent comparés avec un calcul effectué sans pseudopotentiel, utilisant le potentiel coulombien non blindé du proton. Cette comparaison montra que les pseudopotentiels HGH reproduisait de façon très précise, jusqu'à la sixième décimale, les résultats de ce calcul.

Il faut donc conclure que le choix des pseudopotentiels peut toujours avoir un impact important sur les résultats des simulations ab intio des propriétés électroniques des semiconducteurs. Il faut donc garder à l'esprit cette flexibilité des pseudopotentiels lorsque l'on essaie d'interpréter les résultats. Bien sûr, l'évaluation de l'importance de l'erreur engendrée par un pseudopotentiel est souhaitable, mais pas toujours réalisable puisque les systèmes considérés sont souvent trop complexes pour être simulés par un formalisme tous-électrons. Il est alors peut-être préférable de réaliser les simulations avec plusieurs pseudopotentiels pour évaluer la variation induite et ainsi avoir une estimation de l'erreur produite.

Enfin, la correspondance entre le formalisme DFPT et la théorie AHC fut vérifiée en implémentant une approche DFT à cette théorie. Une très lente convergence de la somme sur les états intermédiaires présente dans la théorie AHC fut observée, le calcul néces-

sitant environ 2000 états intermédiaires pour engendrer des variations de moins de 0.1 Ha/bohr^2 sur les dérivées deuxièmes des énergies propres. Le résultat DFPT correspond bien à l'asymptote vers lequel converge la théorie AHC. Ainsi, les deux formalismes furent montrés équivalents. Le formalisme DFPT est par contre plus efficace puisqu'il est indépendant du nombre d'états intermédiaires. Les calculs dans ce cas furent réalisés en ne considérant que dix états. Ce calcul DFPT ne prit que 2 minutes alors que le calcul AHC avec 2000 états intermédiaires pris 18 heures. Le formalisme DFPT est donc beaucoup plus rapide que son homologue AHC.

5.4.2 Etude du silicium

Ayant validé l'implémentation numérique du formalisme DFPT et de la théorie AHC ab initio grâce à notre étude des molécules diatomiques, nous pouvons maintenant comparer les résultats obtenus avec ces deux méthodes dans les semi-conducteurs cristallins. On va donc maintenant s'intéresser au cas du silicium qui fut l'objet du plus grand nombre de simulations semi-empiriques dans ce domaine d'étude. Ces études précédentes sont décrites dans la section 3.4 et ne seront pas discutées en détail dans ce chapitre. Par contre, on va discuter de la comparaison de nos résultats avec ceux de ces études pour comprendre les effets des approximations inhérentes à la DFT, et plus précisément à la LDA, sur la variation en température des énergies propres électroniques dans le silicium.

Puisque le choix du pseudopotentiel peut avoir un effet important sur les propriétés que l'on étudies dans cette thèse, comme on l'a vu dans l'étude des molécules diatomiques, il est important de préciser le pseudopotentiel utilisé pour réaliser les simulations dans le silicium. On utilise un pseudopotentiel de type Troullier-Martins incorporant les électrons $3s^2 3p^2$ dans la valence et en gelant les autres électrons dans le coeur. Ce type de pseudopotentiel fut choisi, malgré que l'on ait trouvé que les pseudopotentiels HGH étaient plus précis, car il permet l'utilisation d'une base possédant une énergie cinétique de coupure beaucoup moins élevée. Comme on le verra ci-dessous, les simulations nécessitent un échantillonnage très fin de la zone de Brillouin, ce qui rend le nombre de calculs à réaliser très grand. Il était donc important de minimiser les coûts

numériques, en terme du temps de calcul et de la consommation de la mémoire. Ces économies furent réalisées en diminuant la taille de la base en utilisant un pseudopotentiel Troullier-Martins.

Une étude de convergence des états propres électroniques et des fréquences de phonons conclut qu'une énergie cinétique de coupure de 30 Ha était suffisante pour converger les résultats jusqu'à une précision de 0.1 meV. De même, les fonctions d'onde et la densité électronique furent calculées sur une grille comprenant 64 points dans la première zone de Brillouin. La structure à l'équilibre fut déterminée en relaxant les contraintes jusqu'à 10^{-6} Ha/bohr^3. Les vecteurs primitifs ainsi trouvés ont une norme de 5.3979 Å, soit une erreur de -0.6% par rapport à la norme expérimentale de 5.4307 Å déterminée par la diffraction des rayons-X.

La structure de bandes électroniques trouvée par cette étude DFT est présentée à la figure 5.5. La bande d'énergie interdite indirecte, évaluée dans notre étude à 0.4318 eV, est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale à température nulle de 1.16 eV. Remarquons que la valeur expérimentale mentionnée inclut la contribution du mouvement point-zéro à cette bande d'énergie interdite. Cette contribution est évaluée expérimentalement, grâce à l'effet isotopique et la régression linéaire des variations à hautes températures, à -0.060 eV. Puisque la simulation est faite pour des atomes fixés à leur site dans le réseau de Bravais, on devrait plutôt comparer nos résultats à la valeur expérimentale à laquelle on retire cette contribution, soit 1.22 eV. Notre simulation DFT sous-estime donc la bande d'énergie interdite du silicium par 0.7882 eV, reproduisant les résultats théoriques acceptés avec cette théorie et la désormais célèbre sous-estimation des bandes d'énergie interdite des semi-conducteurs.

La dispersion des fréquences phononiques, ainsi que leur densité d'états, sont représentées dans la figure 4.1 de la section 4.2.1. Comme il est présenté dans cette section, les propriétés dynamiques du réseau sont très bien simulées, à l'intérieur d'une erreur de 1 cm^{-1}, par l'approche DFT basée sur la LDA. Les relations de dispersion trouvées reproduisent bien les résultats expérimentaux et les études théoriques précédentes [146]. Ces relations de dispersion sont tracées en utilisant les constantes de force interatomique, calculées à partir d'une grille grossière de 64 points dans la zone de Brillouin,

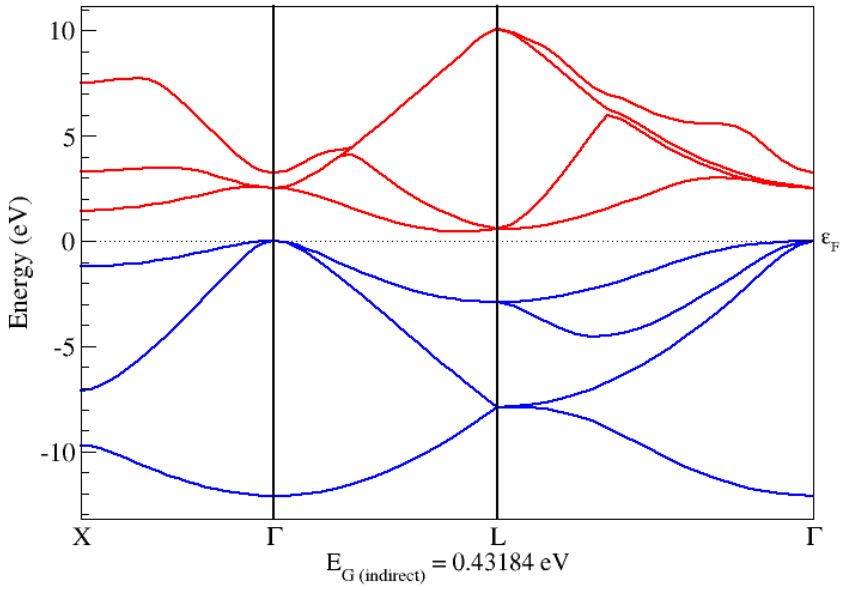

Figure 5.5 – Structure des niveaux électroniques dans la première zone de Brillouin du silicium cristallin. Les états électroniques occupés sont colorés en bleu et les premiers états électroniques non occupés sont colorés en rouge.

pour interpoler les matrices dynamiques sur une grille fine de 1000 points dans la zone de Brillouin. Les grilles utilisées sont toutes homogènes et elles sont générées en utilisant l'algorithme de Monkhorst-Pack [110]. Cette technique d'interpolation Fourier ne fut pas utilisée dans le calcul des variations en température des énergies propres électroniques puisque l'étendue dans l'espace réel des éléments de matrices de l'interaction électron-phonon ne fut pas étudiée.

Il est donc très important de vérifier l'importance de l'échantillonnage des vecteurs d'onde des phonons situés à l'intérieur de la première zone de Brillouin sur les corrections aux énergies propres électroniques induites par les déplacements atomiques dans le formalisme DFPT et AHC. Notons l'on ne peut pas se limiter à échantillonner la zone irréductible puisque les points $\vec{k}+\vec{Q}$ ne possèdent pas la symétrie globale du système pour des vecteurs d'onde $\vec{k}$ et $\vec{Q}$ quelconques. Un formalisme général doit donc ne pas utiliser les symétries pour réduire la taille de la zone, ou, pour chaque couple $(\vec{k},\vec{Q})$, déterminer le nombre de symétrie pouvant être utilisé. Cette deuxième possibilité nécessite un effort de programmation qui fut jugé non souhaitable dans le cadre de cette thèse.

Ainsi, tous les calculs sont réalisés en négligant les symétries du système ce qui vient augmenter leurs besoins numériques.

La figure 5.6 représente l'influence de l'échantillonnage de la zone de Brillouin sur la correction induite par le mouvement point-zéro sur la bande d'énergie interdite directe au centre de zone du silicium. Ce résultat est obtenu avec le formalisme DFPT, mais une dépendance similaire est obervée pour la théorie AHC utilisant un petit nombre d'états intermédiaires pour conserver des temps de calculs raisonnables pour des tests de convergence. La figure 5.6 montre clairement que l'on doit considérer des grilles extrêmement fines pour correctement converger ces propriétés dans le cas du silicium. Une convergence correcte, c'est-à-dire menant à une précision de 2 meV, est atteinte pour une grille de Monkhorst-Pack de 14x14x14. La flèche rouge dans la figure 5.6 représente la grille choisie dans les études semi-empiriques réalisées par le groupe de Manuel Cardona [3, 4, 63, 90, 91, 153]. On peut voir que cette grille mène aussi à des fluctuations de l'ordre de 2 meV par rapport aux calculs utilisant les grilles les plus denses. Pour des fins de comparaison avec les résultats des études antérieurs, nous avons choisi la grille la plus près de celle-ci et correspondant à un échantillonnage par une grille possédant 2744 points et correspondant à une grille 14x14x14 non translatée.

Pour comprendre cette convergence difficile en terme de l'échantillonnage des vecteurs d'onde phononiques, on peut observer les fonctions spectrales g^2F associées à l'orbitale cristalline occupée la plus élevée en énergie (HOCO) et à l'orbitale cristalline non occupée de moindre énergie (LUCO) au centre de zone. Ces fonctions spectrales sont représentées dans les figures 5.7 et 5.8 respectivement. On s'aperçoit que les états contribuant le plus à la variation de la HOCO sont les modes optiques situés près du centre de la zone et possédant une énergie d'environ 63.5 meV. Il est donc normal qu'une grille très fine est nécessaire pour bien échantillonner ces modes. Cette contribution converge très bien à partir d'une grille 12x12x12 correspondant à 1728 points dans la première zone de Brillouin. Le pic subit un décalage vers les énergies supérieures lorsque l'on augmente la grille, montrant que ce sont les états situés très près du maximum au centre de zone qui contribuent le plus. Ce comportement explique la convergence monotone observée lorsque l'on augmente la grille jusqu'à 2744 points, correspondant à une grille

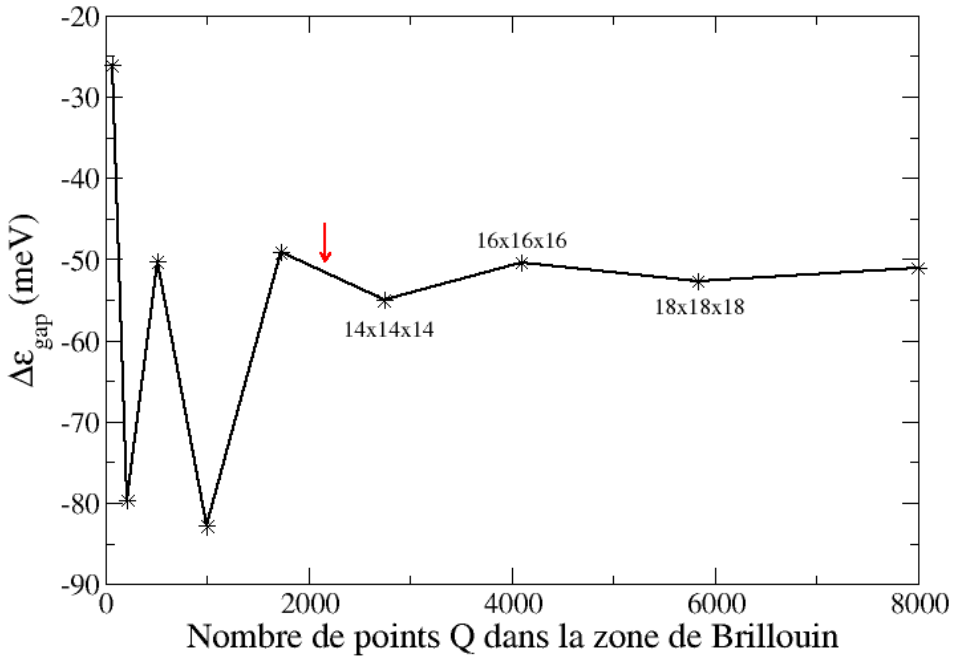

Figure 5.6 – Influence de l'échantillonnage de la zone de Brillouin sur la correction induite par le mouvement point-zéro sur la bande d'énergie interdite directe au centre de zone du silicium. La flèche rouge correspond à la grille choisie dans les études semi-empiriques réalisées par le groupe de Manuel Cardona [3, 4, 63, 90, 91, 153].

homogène de 14x14x14 dans la nomenclature de Monkhorst-Pack.

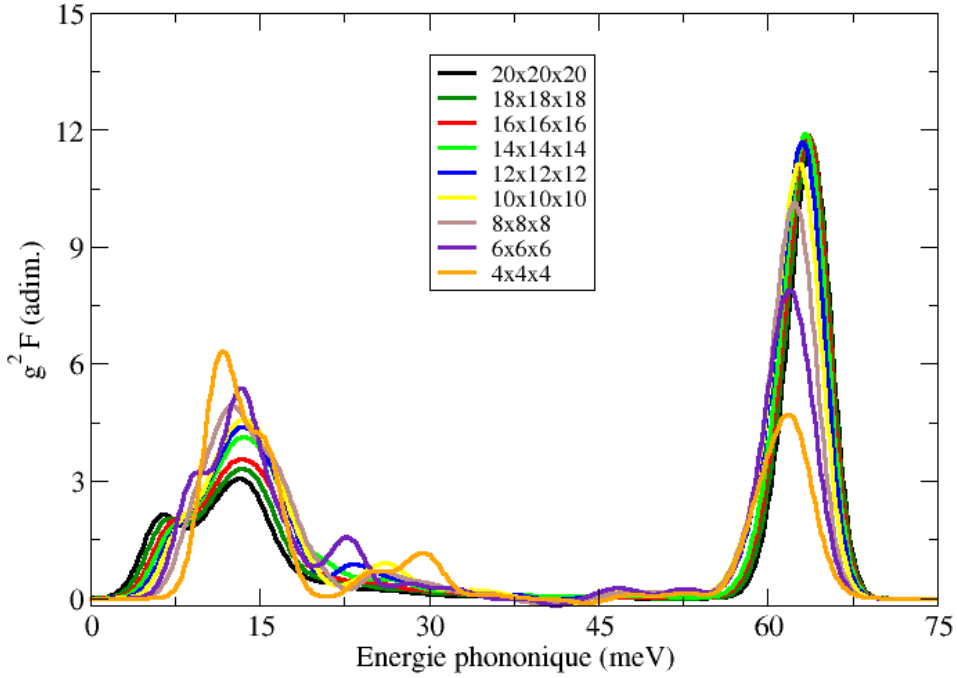

Figure 5.7 – Fonction spectrale g^2F de la HOCO au centre de zone pour le silicium. Les différentes courbes correspondent à différentes grilles homogènes d'échantillonnage qui sont identifiées selon la nomenclature de Monkhorst-Pack [110].

De leur côté, les modes acoustiques contribuent beaucoup moins. Parmi ceux-ci, seuls les modes situés entre 5 meV et 20 meV ont un poids non négligeable. Ces états sont eux aussi localisés très près du centre de la zone et ils nécessitent une grille très dense pour être décrits correctement. Lorsque la grille est augmentée, le poids est transféré vers les énergies plus basses, menant à l'élaboration d'une épaule autour de 6 meV. Ainsi, les états situés très près du centre de la zone contribuent de façon significative à la variation en température de la HOCO. Par contre, la règle de somme acoustique est respectée puisque la fonction spectrale s'annule à l'origine.

Il est intéressant de comparer la fonction spectrale de la HOCO avec les fonctions spectrales obtenues dans les études semi-empiriques antérieures qui correspondent toutes avec celle donnée dans la référence [4] et qui est représentée dans la figure 3.8. Les auteurs de cette étude utilisent la méthode des tétrahèdres pour interpoler leurs résultats,

en se limitant au centre de zone, et peuvent ainsi obtenir une précision accrue avec leur grille comprenant 2000 points. On peut voir que leurs résultats concordent très bien avec ceux obtenus avec la grille la plus dense dans notre étude. En effet, on retrouve que le mode dominant est le mode optique près du centre de la zone et la valeur de sa constante décrivant l'interaction électron-phonon est sensiblement similaire, la différence d'intensité provenant de l'étroitesse du pic et de l'utilisation de la méthode des gaussiennes. La seule différence majeure de nos résultats par rapport à ceux de cette étude est que les modes acoustiques près du centre de la zone sont environ deux fois plus importants dans nos simulations. Il est apparent que la presque totale absence des modes acoustiques dans les résultats de la référence [4] provient de l'annulation entre le terme DDW et le terme de FAN. Cette annulation est le comportement correct puisque la variation en température trouvée dans la référence reproduit très bien celle observée expérimentalement. Par contre, notons que ce comportement est obtenu en ajustant le pseudopotentiel semi-empirique utilisé pour reproduire les résultats à petits vecteurs d'onde $\vec{Q}$ obtenus par une méthode basée sur le potentiel de déformation, c'est-à-dire qui reproduit les résultats d'une méthode par différences finies qui n'inclut pas l'approximation des ions-rigides. Ainsi, cette annulation ne devrait pas être présente dans une théorie utilisant l'approximation des ions-rigides comme celle développer ici. Somme toute, nos résultats pour la HOCO sont très similaires à ceux obtenus avec les études antérieurs. Ceci vient confirmer encore une fois la validité de notre implémentation.

La fonction spectrale de la LUCO, représentée à la figure 5.8, est quant à elle beaucoup plus problématique puisque les variations sont beaucoup plus importantes. Les modes contribuant le plus à sa variation en température, selon les grilles les plus denses, semblent être les modes acoustiques situés près du centre de la zone et possédant une énergie de 6 meV et de 13 meV. En effet, les modes optiques semblent mener à deux contributions de signes opposés et ils s'annulent donc presque complètement. La variation observée demeure importante même pour les grilles les plus denses. Par contre, si l'on compare avec la HOCO, la variation de la LUCO est beaucoup moins importante puisque sa valeur absolue est beaucoup plus petite. Ceci explique que la LUCO ne varie que de 0.1 meV pour les grilles les plus denses.

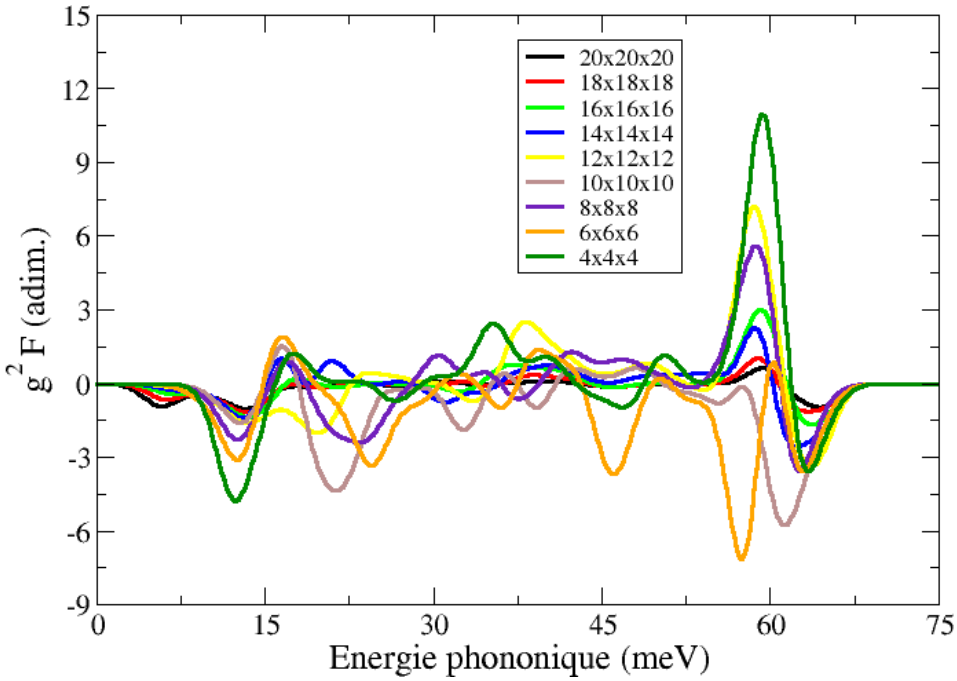

Figure 5.8 – Fonction spectrale g^2F de la LUCO au centre de zone pour le silicium. Les différentes courbes correspondent à différentes grilles homogènes d'échantillonnage qui sont identifiées selon la nomenclature de Monkhorst-Pack [110].

La contribution provenant des modes acoustiques est celle présentant les plus grandes variations pour les grilles les plus petites. Par contre, en se concentrant sur les courbes correspondant aux grille 16x16x16, 18x18x18 et 20x20x20, on remarque que ce sont les états situés à 13 meV et à 20 meV qui contribuent à la variation de la LUCO. Ces contributions commencent à être bien convergées pour ces grilles. C'est donc la situation inverse par rapport au comportement de la HOCO, les modes acoustiques convergent plus rapidement que les modes optiques.

Encore une fois, nous pouvons comparer la fonction spectrale de la LUCO obtenue avec notre formalisme DFPT avec celle calculée dans la référence [4], qui est illustrée dans la figure 5.9. Cette fois-ci, les résultats ne sont pas en accord avec ceux obtenus par une méthode semi-empirique. L'amplitude de la fonction spectrale obtenue ici est environ 30 fois inférieure à celle trouvée dans la référence [4]. Cette différence est difficile à comprendre, mais une piste peut être dégagée lorsque l'on observe les variations totales de la HOCO et de la LUCO. Dans notre simulation, la variation en température et la correction point-zéro de la LUCO sont beaucoup plus petites que celle de la HOCO, on observe encore une fois un facteur 30 entre les deux. Ceci est bien sûr cohérent avec les deux fonctions spectrales obtenues.

Par contre, les résultats de la référence [4] ne sont pas cohérents entre eux. Alors que leurs deux fonctions spectrales sont sensiblement les mêmes, ils obtiennent des résultats différents pour la variation en température de la HOCO et de la LUCO. Ceci est évident dans la figure 6 de cette référence. On y voit que la LUCO varie beaucoup moins que la HOCO, le facteur entre les deux ne peut pas être déterminé précisément mais il semble ressembler au facteur observé dans notre étude. Il est aussi intéressant de remarquer que la correction provenant du mouvement point-zéro est égale pour ces deux états. Ceci est cohérent avec les valeurs de leurs fonctions spectrales, mais ne semble pas être cohérent avec la variation en température obtenue. En effet, la pente à hautes températures est proportionnelle au premier moment de la distribution, c'est-à-dire à l'intégrale de la g^2F divisée par $\beta\hbar\omega_{j\vec{Q}}$. Or puisque la g^2F de la LUCO et de la HOCO sont très similaires, on s'attend à ce que leurs pentes à hautes températures le soient également. Il faut donc conclure que l'erreur doit appartenir à cette étude semi-empirique et non pas à nos si-

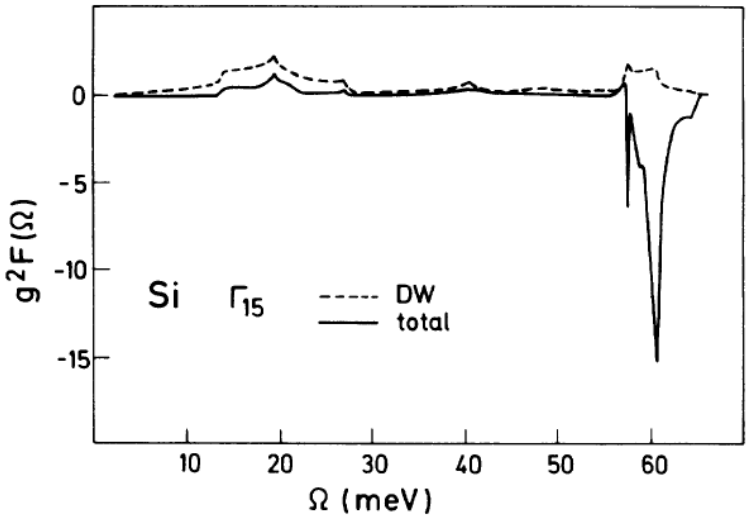

Figure 5.9 – Fonction spectrale g^2F de la LUCO au centre de zone pour le silicium provenant de la référence [4].

mulations. Remarquons que les études d'Auvergne [13] et de Camassel [24] utilisant la théorie d'Antoňcik mènent aussi à des variations beaucoup plus grandes de la HOCO par rapport à la LUCO montrant que la contribution de Debye-Waller reproduit bien ce comportement.

Une autre différence entre les deux simulations est le rôle des modes acoustiques, bien que les deux études identifient que les seuls modes acoustiques contribuant à la variation de la LUCO sont ceux situés entre 10 meV et 25 meV. Dans l'étude semi-empirique ces modes contribuent positivement et viennent alors en partie annuler la contribution des modes optiques. Dans notre étude ab initio, ces modes contribuent négativement et s'ajoutent donc à la contribution des modes optiques. Remarquons enfin que les deux fonctions spectrales ne s'accordent pas non plus sur les modes dominants. Dans notre étude, ce sont les modes acoustiques alors que les auteurs précédents trouvent que ce sont les modes optiques.

Suite a cette étude de convergence sur l'échantillonnage des vecteurs d'onde des phonons, il fut décidé d'utiliser la grille 20x20x20 pour présenter, dans la figure 5.10,

la variation en température de la bande d'énergie interdite directe au centre de zone du silicium obtenue à partir de la méthode DFPT. La correction associée au mouvement point-zéro est assez bien représentée dans le calcul. Par contre, la variation en température est surestimée par rapport à l'expérience. Déjà à basse température on voit que la courbe théorique se détache rapidement de la courbe expérimentale et possède une courbure trop prononcée. Ceci indique clairement que l'on fait une erreur dans l'évaluation des modes acoustiques qui contribuent à ces faibles températures. Cette erreur se répercute aussi dans la pente de la section linéaire à haute température ce qui engendre la surestimation de 32 % observée à mille kelvins.

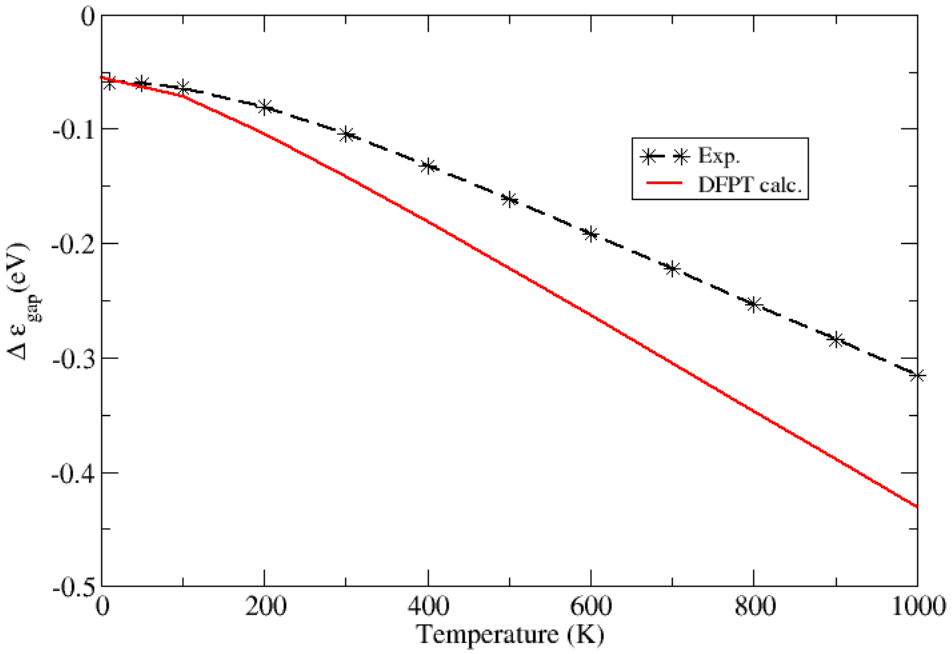

Figure 5.10 – Variation en température de la bande d'énergie interdite directe du silicium à Γ. Les résultats expérimentaux proviennent de la référence [99]. La contribution provenant de la dilatation thermique fut soustraite à la courbe expérimentale.

En observant la figure 5.9 et en se basant sur nos résultats obtenus dans le cas des molécules diatomiques, on peut se convaincre que la contribution provenant du terme NDDW viendra annuler en grande partie la contribution des modes acoustiques à la variation de la HOCO. En effet, la référence [4] utilise un pseudopotentiel qui permet

de reproduire les résultats à petits vecteurs d'onde $\vec{Q}$ obtenus par une méthode basée sur le potentiel de déformation, c'est-à-dire qui reproduit les résultats d'une méthode par différence finie qui n'inclut pas l'approximation des ions-rigides. Ainsi, grâce à la flexibilité des pseudopotentiels, ils rétablissent la valeur correcte du terme de DW sans pour autant corriger la méthode. C'est pour cela que la variation en température trouvée dans cette étude semi-empirique reproduit aussi bien les résultats expérimentaux.

5.4.2.1 Comparaison de la théorie AHC ab initio et le formalisme DFPT

La surestimation observée dans nos résultats peut donc être imputée au terme de l'approximation des ions-rigides. Pour rétablir l'accord entre l'expérience et les simulations ab initio, il faudra inclure le calcul du terme NDDW dans notre formalisme. Pour vérifier que c'est bien le cas, nous avons répété les simulations en utilisant la théorie AHC semi-empirique en utilisant le même pseudopotentiel et les mêmes paramètres que ceux utilisés dans l'étude DFPT. Ainsi, on peut voir si le mauvais traitement des modes acoustiques provient du nouveau formalisme DFPT. En effet, si la théorie AHC ab initio possède aussi cette mauvaise description des modes acoustiques, on doit conclure qu'elle provient d'une des approximations utilisées, comme l'utilisation de la LDA ou l'approximation des ions-rigides.

Puisque la théorie AHC nécessite un très grand nombre d'états intermédiaires pour converger convenablement ses résultats, le calcul complet sur des grilles très denses étaient non envisageable. Ainsi, on ne pouvait pas reproduire l'étude de convergence de la section précédente. On ne pouvait pas non plus calculer de fonctions spectrales g^2F suffisamment convergées. On décida alors de comparer directement les dérivées deuxièmes de l'énergie propre de la HOCO pour différents déplacements et différents vecteurs d'onde, de façon analogue à l'analyse faite dans les molécules diatomiques.

La figure 5.11 montre la seconde dérivée de l'énergie propre de la HOCO selon le déplacement dans la direction de l'axe $\vec{x}$ du premier atome de la base obtenu avec la théorie ACH en considérant un nombre croissant d'états intermédiaires. Cette dérivée est évaluée avec un vecteur d'onde phononique nul. On retrouve dans ce cas une convergence monotone qui se dirige de façon asymptotique vers le résultat DFPT montrant encore une

fois que ces deux théories sont équivalentes. On trouve que la théorie AHC commence à être suffisamment convergée lorsque l'on considère environ 400 états intermédiaires. Il est important de noter que toutes les études semi-empiriques précédentes n'utilisaient que 30 états intermédiaires, ce qui est insuffisant pour correctement représenter les dérivées premières des fonctions d'onde. Il est donc probable que leurs résultats n'étaient pas suffisement convergés.

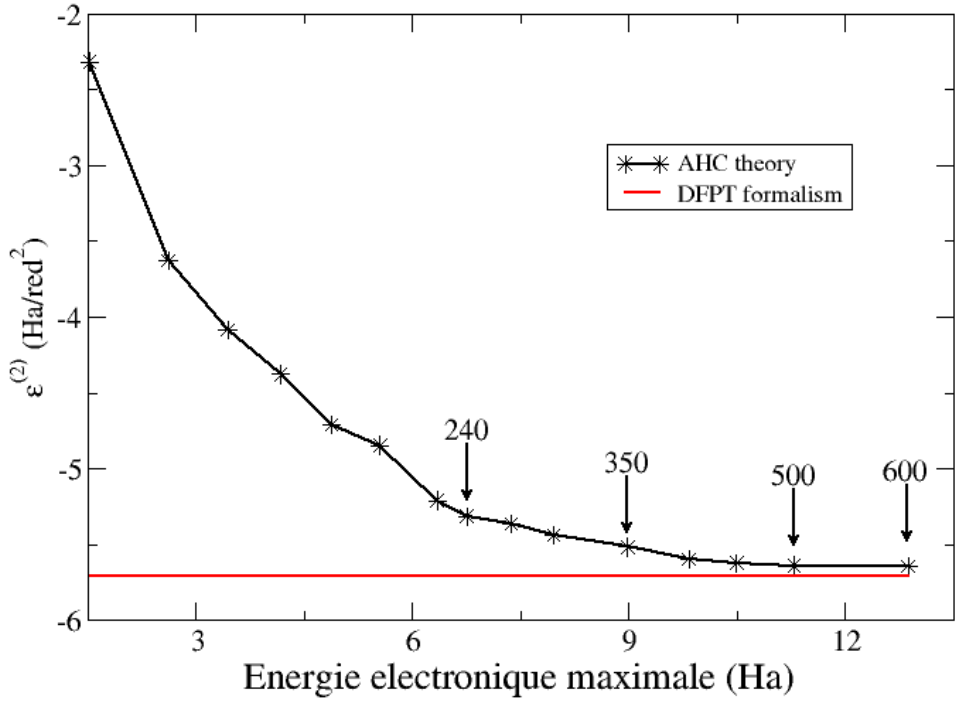

Figure 5.11 – Comparaison entre la dérivée seconde de l'énergie propre de la bande occupée de plus haute énergie au centre de zone, $\frac{\partial^2 \varepsilon_{HOCO,\Gamma}}{\partial R_{1,1} \partial R_{1,1}}$, obtenue à partir de la théorie AHC et celle obtenue avec le formalisme DFPT développé durant mon doctorat. Les flêches donnent le nombre de bandes considérées dans le calcul AHC.

Contrairement aux molécules diatomiques, les cristaux possèdent un spectre complet de secondes dérivées des énergies propres de leurs niveaux électroniques. Il est impossible d'inclure une étude de convergence pour chacun d'eux. Par contre, la convergence de plusieurs d'entre-eux fut vérifiée et à chaque fois elle tendait vers le résultat DFPT. Notons tout de même qu'aucun principe variationnel ne garantit une convergence monotone. Ceci est représenté dans la figure 5.12 représentant la dérivée seconde de l'énergie

propre de la HOCO selon un déplacement dans la direction $\vec{x}$ du premier atome de la base et un déplacement dans la même direction du second atome de la base pour un vecteur d'onde phononique nul. C'est donc la même seconde dérivée que celle contribuant au mode de vibration dans les molécules. Notons que maintenant les valeurs de la dérivée seconde obtenues avec la théorie AHC oscillent autour du résultat DFPT.

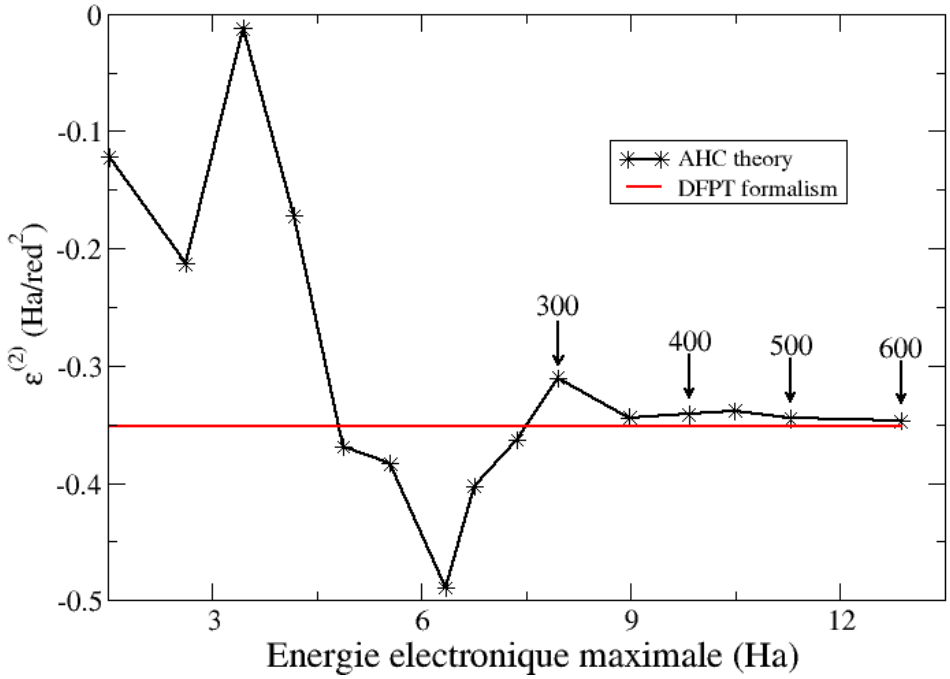

Figure 5.12 – Comparaison entre la dérivée seconde de l'énergie propre de la bande occupée de plus haute énergie au centre de zone, $\frac{\partial^2 \varepsilon_{HOCO,\Gamma}}{\partial R_{1,1} \partial R_{1,2}}$, obtenue à partir de la théorie AHC et celle obtenue avec le formalisme DFPT développé durant mon doctorat. Cette dérivée est la même que celle contribuant dans les molécules diatomiques.Les flêches donnent le nombre de bandes considérées dans le calcul AHC.

Par contre, les oscillations laissent place à une convergence asymptotique lente qui tend vers le résultat DFPT. Encore une fois, la fonction semble correctement convergée lorsque l'on considère environ 400 états intermédiaires. Ce fut le cas pour toutes les dérivées étudiées. Notons qu'avec ce nombre d'états intermédiaires, les calculs nécessitent beaucoup plus de ressources numériques. Alors que les calculs DFPT utilisant la grille 20x20x20 nécessitait 151 heures de calcul sur un seul processeur, la théorie AHC

convergée avec 400 états intermédiaires aurait nécessité 2816 heures pour cette grille. Ceci correspond au gain d'un facteur 20 pour le temps de calcul pour un système simple comme le silicium. On peut donc facilement concevoir que la méthode DFPT permettra de réaliser la simulation de systèmes qui étaient autrefois trop complexes pour être traités correctement dans la théorie AHC.

5.4.3 Etude du diamant

Le diamant est un système très intéressant dans le contexte de cette étude puisqu'il possède les corrections thermiques à ses niveaux électroniques les plus importantes des matériaux étudiés jusqu'à ce jour. On a vu dans le chapitre 2 que le mouvement point-zéro contribue à diminuer la largeur de la bande d'énergie interdite indirecte du diamant de 370 meV. Cette contribution doit donc être considérée si l'on veut simuler avec précision les propriétés électroniques de ce système. Notons que les calculs GW autocohérents [129], à la fine pointe des simulations, mène à une sous-estimation de la bande d'énergie interdite de 0.4 eV par rapport à l'expérience. Cette sous-estimation est expliquée par l'utilisation d'un réseau statique dans ces calculs.

Malheureusement, une seule étude semi-empirique utilisant la théorie AHC, celle de la référence [153], s'est intéressée au cas du diamant. Dans cette étude, la correction du mouvement point-zéro du diamant trouvée fut de -619.0 meV, soit une surestimation de plus de 67.3 %. Comme on l'a vu dans le cas du silicium, la convergence de ces propriétés sur l'échantillonnage de la première zone de Brillouin est très lente. Notre simulation s'est donc limitée à la variation de la bande d'énergie interdite directe au centre de la zone pour pouvoir utiliser les symétries pour réduire la grille nécessaire. La référence [153] inclut l'étude de cette transition directe et elle trouve dans ce cas une correction provenant du mouvement point-zéro de -677.9 meV. Les résultats de cette étude sont représentés par les cercles rouges dans la figure 5.13.

Le diamant ne fut pas étudié expérimentalement de façon aussi intensive que les autres semi-conducteurs. Les résulats les plus précis et réalisés sur la plus grande gamme de température sont ceux de la référence [96]. Ces résultats sont représentés par les carrés bleus dans la figure 5.13. La correction du mouvement point-zéro est -453.7 $\pm$2 meV.

On voit donc que les résultats semi-empiriques des études antérieures surestiment de 50 % cette correction. Cette surestimation est cohérente avec les résultats précédents pour la validité de l'approximation des ions-rigides.

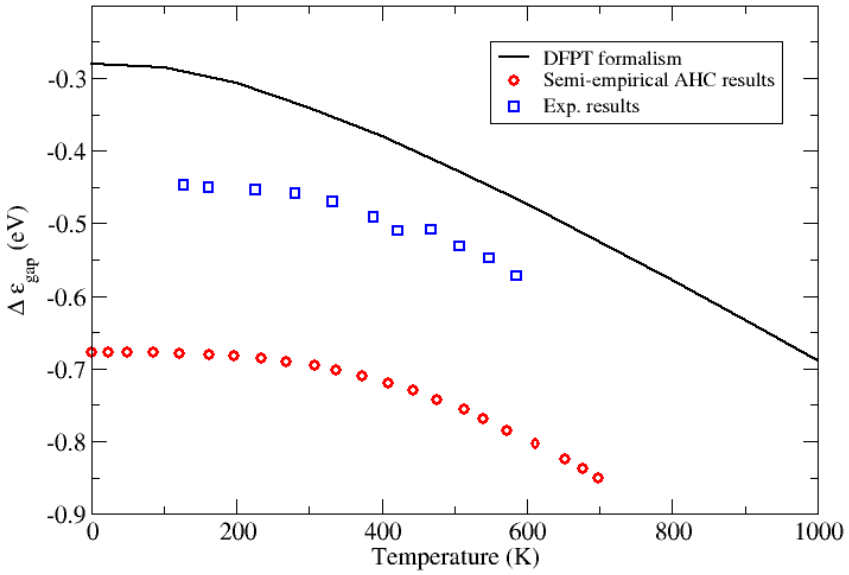

Figure 5.13 – Variation en température de la bande d'énergie interdite directe du diamant à Γ. Les résultats de la simulation semi-empirique utilisant la théorie AHC proviennent de la référence [153] alors que les résultats expérimentaux proviennent de [96]. La contribution de la dilatation thermique est soustraite à la courbe expérimentale.

Les résultats du formalisme DFPT développé ici sont représentés par la courbe noire dans la figure 5.13. On retrouve une correction point-zéro de -280.2 meV, ce qui représente une sous-estimation de 58.7 % par rapport à l'étude semi-empirique et d'environ 38.2 % par rapport aux résultats expérimentaux. Tout comme dans le cas du silicium, l'importance des modes acoustiques semble surestimée par rapport à l'étude semi-empirique puisque l'on obtient une variation trop importante à basse température. Par contre, la pente de la section linéaire semble sous-estimée bien que l'étude de Zollner ne possède pas une gamme de température assez grande pour confirmer ceci. Ce grand désaccord entre les simulations ab initio et semi-empirique doit être expliqué.

5.4.3.1 Source d'erreur dans le cas du diamant

L'interaction électron-phonon est manifestement sous-estimée pour le diamant dans notre implémentation ab initio. Il est difficile de déterminer avec certitude l'origine de cette sous-estimation, puisque nous avons réalisé plusieurs approximations dans la démonstration du formalisme. L'approximation adiabatique et l'approximation harmonique ne sont probablement pas en faute. Dans le premier cas, le diamant possède des phonons optiques de très grandes fréquences pouvant diminuer la précision de l'approximation adiabatique, qui néglige les fréquences phononiques dans le dénominateur des éléments de matrice, mais puisque la bande d'énergie interdite du diamant est aussi beaucoup plus grand que celui du silicium et du germanium, ceci ne doit pas engendrer une trop grande erreur. De même, l'approximation harmonique décrit très bien les propriétés cinétiques du diamant, comme son spectre Raman ou sa chaleur spécifique, et il n'y a pas de raison à priori pour que ces propriétés soient mieux décrites que la variation des énergies propres électroniques.

La prochaine approximation qui est réalisée dans la démonstration de nos équations est l'approximation des ions-rigides. On a vu que cette approximation était assez mauvaise dans le cas des molécules diatomiques et il n'y a aucune raison de penser qu'elle est plus appropriée dans le cas des cristaux. L'erreur engendrée par l'approximation des ions-rigides peut être suffisante pour expliquer la différence entre nos simulations et les résultats expérimentaux. Par contre, comme on l'a vu pour le silicium, cette approximation a surtout comme conséquence de venir surestimer l'importance des modes acoustiques. Ceci est bien sûr le cas dans nos résultats. Par contre, l'approximation des ions-rigides a tendance à surestimer l'intéraction électron-phonon totale alors qu'il est sous-estimé dans nos simulations. Ceci est confirmé par l'étude de Zollner [153] de l'effet isotopique sur la dépendance en température des bandes d'énergie interdite dans le diamant. Puisque cet article utilise la méthode des phonons gelés et le formalisme AHC pour évaluer ces propriétés, il néglige lui aussi le terme NDDW. Par contre, tout comme dans le cas du silicium, le pseudopotentiel permet de corriger la correction des modes optiques puisque leurs propriétés furent vérifiées avec ceux d'une étude par potentiel de

déformation.

Par l'utilisation de la méthode des phonons gelés, cette étude évite aussi la lente convergence des éléments de matrice en fonction des états intermédiaires considérés. Par contre, l'utilisation de super-cellules vient limiter le nombre de vecteurs d'ondes phononiques considérés. Les auteurs obtiennent des valeurs surestimées pour la correction du mouvement point-zéro, 619 meV au lieu 370 meV pour la largeur de band d'énergie interdite indirecte. Ceci semble plus en accord avec le résultat obtenu pour les molécules diatomiques, où on a vu que le terme non diagonal de Debye-Waller vient annuler en partie la variation obtenue en utilisant l'approximation des ions-rigides.

Ainsi, notre sous-estimation de la variation en température de la bande d'énergie interdite ne semble pas prendre sa source dans l'approximation des ions-rigides. La dernière approximation utilisée dans notre formalisme ab initio est l'utilisation d'une fonctionnelle d'échange-corrélation approximée dans l'approche Kohn-Sham de la DFT. Cette approximation peut avoir deux conséquences sur l'évaluation des éléments de matrice de l'interaction électron-phonon. La première est reliée aux énergies propres électroniques non perturbées. Tel que mentionné auparavant, l'utilisation de la LDA engendre une sous-estimation systématique de la bande d'énergie des semi-conducteurs. Ainsi, le dénominateur associé au couplage entre les états de valence et de conduction est trop petit, menant à une surestimation de cette contribution qui est de signe contraire à la correction totale, c'est-à-dire qui a tendance à vouloir augmenter la bande d'énergie interdite. Ceci pourrait venir expliquer la sous-estimation observée dans nos simulations.

Pour verifier ceci, les calculs furent répétés en incorporant un opérateur ciseau, $\Lambda_{n'}$, qui vient corriger les énergies propres électroniques de conduction en appliquant une translation uniforme de leurs énergies. L'utilisation de cet opérateur est bien connu dans le milieu des calculs DFT [60] et sa validité est soutenue par des simulations utilisant des méthodes à plusieurs corps, comme le GW [9], qui montre que les variations autour de cette translation uniforme est de l'ordre de 0.1 eV. Par contre, pour le diamant cette variation est de 0.4 eV [60] soit un peu plus grande que pour les autres semi-conducteurs massifs. Tout de même, l'utilisation de l'opérateur ciseau demeure une bonne approximation à la structure de bande correcte du diamant. La valeur de cet opérateur est choisie

tel que l'on reproduit la bande d'énergie interdite expérimentale. Bien sûr, l'inclusion de ce paramètre supplémentaire vient interférer avec l'utilité majeure de notre méthode, puisqu'elle ne peut plus être qualifiée d'ab initio. Il peut, par contre, être un outil précieux pour diagnostiquer la source de l'erreur.

On fait alors la substitution :

$$\varepsilon^{(0)}_{n'\vec{k}+\vec{Q}} \rightarrow \varepsilon^{(0)}_{n'\vec{k}+\vec{Q}} + \Lambda_{n'}, \tag{5.74}$$

avec

$$\Lambda_{n'} = \begin{cases} \Lambda & \text{si } \varepsilon_{n'\vec{k}+\vec{Q}} \text{ est un état inoccupé} \\ 0 & \text{si } \varepsilon_{n'\vec{k}+\vec{Q}} \text{ est un état occupé} \end{cases} . \tag{5.75}$$

Puisque la bande d'énergie interdite du diamant dans nos simulations est de 4.222 eV, nous avons choisi $\Lambda = 1.328$ eV pour retrouver la valeur expérimentale à température nulle de 5.55 eV. Cette valeur expérimentale incorpore déjà la contribution du mouvement point-zéro des atomes de carbones et l'on peut se demander s'il ne serait pas plus judicieux de considérer une valeur correspondant aux atomes fixes dans leur site dans le réseau de Bravais. Pour le diamant, ceci correspondrait plutôt à une valeur de 5.92 eV. On a préféré prendre le résultat expérimental car ce fut cette valeur qui fut privilégiée dans les études semi-empiriques présent dans la littérature.

L'inclusion de cet opérateur ciseau dans nos calculs n'a pratiquement pas modifié les résultats pour le diamant. La correction du mouvement point-zéro sur la bande d'énergie interdite directe est passé à -280.1 meV, soit une variation de seulement 0.1 meV qui peut être imputé à la précision numérique des calculs. Ainsi, la sous-estimation de la bande d'énergie interdite par les fonctionnelles approximées de la DFT ne semble pas induire d'erreurs importantes dans notre formalisme pour le diamant. Bien que sa bande d'énergie interdite soit sous-estimée de plus de 1 eV, elle demeure assez conséquente pour minimiser l'importance individuelle des bandes de conduction. On peut s'attendre à ce que cette sous-estimation soit plus importante pour les semi-conducteurs à petites bandes d'énergie interdite. On peut, par exemple, penser au germanium pour lequel certains pseudopotentiels donnent une configuration métallique.

La deuxième conséquence de l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation est de venir modifier directement la valeur des dérivées premières et deuxièmes du potentiel auto-cohérent selon les déplacements atomiques. Cette modification des éléments de matrices est plus difficile à évaluer puisqu'elle nécessiterait d'abandonner l'approche de Kohn-Sham utilisée dans cet étude. Il serait intéressant de réaliser des calculs GW, à l'instar de ceux réalisés par A. Marini [103], avec le même pseudopotentiel pour comparer ces résultats avec nos résultats obtenus avec l'opérateur ciseau. On pourra ainsi isoler la correction provenant directement du potentiel d'échange-corrélation. Par contre, les résultats demeureront difficiles à interpréter, car une subtilité persistera. Comme on l'a vu dans la section des molécules diatomiques, le terme NDDW provient complètement du potentiel de Hartree et d'échange-corrélation. On s'attend donc que l'erreur induite par la suppression de ce terme change entre ces deux calculs. La différence entre ces deux calculs sera alors une somme de ce changement et de l'erreur induite sur les éléments de matrice considérés.

Tout de même, l'exercice demeure intéressant et démontrera probablement que la sous-estimation provient de cette approximation à la fonctionnelle d'échange-corrélation. Un résultat similaire fut obtenu dans le cas du paramètre de l'interaction électron-phonon pertinent à la supraconductivité, $\frac{\lambda}{N(\varepsilon_F)} \propto | < \psi^{(0)} | \vec{\xi} \cdot \vec{\nabla} V | \psi^{(0)} > |^2$, dans les molécules de fullerène par le groupe de recherche de M. Côté [80]. Dans ces molécules, une sous-estimation majeure du paramètre de l'interaction électron-phonon par les simulations DFT par rapport à l'expérience pour plusieurs modes de vibration était bien établie dans la littérature [8, 45–47, 55, 125, 139]. Cette étude avait pour but de déterminer si des fonctionnelles plus exotiques, incorporant une contribution provenant de l'échange Hartree-Fock, pouvaient améliorer ces résultats. Le paramètre de l'interaction électron-phonon fut évalué grâce à la méthode des phonons gelés pour une approche purement DFT et avec diverses fonctionnelles hybrides incorporant différents ratios d'échange exacte. Il fut montré que l'échange exacte pouvait mener à des paramètres environ 30 -60 % plus grand, rétablissant un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les éléments de matrice calculés ici sont les mêmes que ceux considérés dans l'étude du groupe de M. Côté, sauf que nous ne nous limitons pas aux bandes près de la surface

de Fermi. De même, les deux systèmes étant des allotropes du carbone, on peut supposer que le même genre de sous-estimation des éléments de matrice, $|<\psi^{(0)}|\vec{\xi}\cdot\vec{\nabla}V|\psi^{(0)}>|^2$, par la DFT soit présent dans nos calculs. Il serait donc intéressant de pouvoir réaliser aussi un calcul des éléments de matrice en utilisant ces fonctionnelles hybrides.

Il reste une dernière approximation dont l'importance sur les simulations de la dépendance en température des énergies propres électroniques des semi-conducteurs doit être encore une fois soulignée. Comme on l'a vu dans le cas des molécules diatomiques, et dans les études présentes dans la littérature, l'approximation des pseudopotentiels a un très grand effet sur les résultats des simulations. La très grande liberté présente dans la définition des pseudopotentiels permet de calibrer artificiellement la variation en température des énergies propres des états électroniques sans influencer les autres propriétés du système. Il est donc difficile de pouvoir comparer de façon systématique les résultats théoriques de différentes études.

Dans le cas de la molécule de dihydrogène, il fut possible de comparer les résultats obtenus pour différents pseudopotentiels avec une approche toute électronique n'utilisant aucun pseudopotentiel, c'est-à-dire en utilisant le potentiel coulombien non écranté. Dans ce cas, il fut possible de déterminer la validité du pseudopotentiel utilisé, ainsi que d'évaluer l'erreur associée avec cette approximation. Par contre, un tel traitement tous-électron n'est pas envisageable pour les semi-conducteurs possédant un nombre trop élevé d'électrons. On ne peut donc pas exlcure la possibilité que la sous-estimation observée provienne d'une limitation du pseudopotentiel utilisée. Il est important de conserver ceci en tête lorsque l'on discute de la validité du formalisme utilisé.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Une revue complète de la littérature semi-empirique fut présentée pour mieux localiser dans le contexte scientifique les résultats obtenus dans ce projet de doctorat. Cettre revue a permis de comprendre l'état de confusion qui a perduré dans ce domaine pendant de nombreuses années. La flexibilité des résultats quant aux détails des pseudopotentiels semi-empiriques utilisés mena à la conclusion erronée que les termes de Fan et de Debye-Waller étaient équivalents ou que l'un des deux était négligeable. La confusion ne fut dissipée que par des études minutieuses des prédictions du modèle d'Antoňcik. La complémentarité des termes de Fan et de Debye-Waller fut reconnue théoriquement par Baumann trente ans après les premières études dans le domaine.

Le modèle de Allen-Heine-Cardona émergeat, basé sur la théorie des perturbations et les approximations adiabatique et harmonique. Ce modèle fut rigoureusement dérivé dans ce document. L'approximation des ions-rigides, utilisée dans la majorité des études semi-empiriques antécédentes, fut expliquée en termes de l'omission de certaines dérivées de la fonction diélectrique responsables du blindage du pseudopotentiel. Il fut montré que l'avantage de cette approximation réside dans la simplification des termes de Debye-Waller qui sont réexprimés pour ne contenir que des dérivées premières du potentiel auto-cohérent grâce à l'invariance sous translation des énergies propres électroniques. A partir de ces résultats, une approche ab initio basée sur la DFPT fut dérivée et la correspondance entre ce nouveau formalisme et la théorie AHC fut démontrée.

Dans un souci de complétude, une brève discussion de l'approximation quasi-harmonique fut présentée. Il fut montré que la dilatation thermique des matériaux menait à une contribution supplémentaire à la variation en température des énergies propres électroniques. Cette contribution est facilement calculable dans la cas des semi-conducteurs cristallins dont les symétries sont suffisantes pour assurer une contrainte homogène. Une étude du silicium, du germanium et du diamant dans le contexte de cette théorie fut présenté et permit de montrer que la dilatation thermique ne contribue pas de façon majeure

dans ces systèmes.

Les résultats obtenus dans les systèmes étudiés avec le formalisme DFPT dans ce document nous permettent de conclure que son implémentation est valide et reproduit correctement les prédictions du modèle AHC dans les limites de validité de l'approximation des ions-rigides. Le but premier de ce projet de recherche fut donc réalisé : le nouvel outil numérique est maintenant disponible gratuitement à tous grâce à la distribution ABINIT.

Cette nouvelle méthode a permis de vérifier la convergence des résultats de la théorie AHC en fonction des états non perturbés intermédaires considérés. Pour chacun des systèmes considérés, le nombre d'états nécessaires était assez considérable, 2000 états pour la molécule de H_2 et 400 états pour le silicium, et venait augmenter considérablement le temps de calcul. Le formalisme DFPT évite la construction des fonctions d'onde en terme des états non perturbés et permet donc d'éviter cette convergence lente.

De même, la simplicité des molécules diatomiques a permis la première évaluation des effets de l'approximation des ions-rigides. Il fut montré que le terme de Debye-Waller non diagonal n'est pas négligeable et tend à annuler partiellement les termes de Fan. Ceci fut compris grâce à l'invariance des propriétés physiques sous translation du cristal. L'importance du terme NDDW fut trouvé entre 11 % pour la molécule de monoxyde de carbone et de 60 % pour la molécule de LiF.

L'étude de la molécule de dihydrogène a permis de constater que l'utilisation de pseudopotentiels ab initio pouvait aussi mener à de grandes variations dans les éléments de matrice de l'interaction électron-phonon alors que les énergies propres électroniques, la fréquence des modes phononiques et la structure cristalline n'étaient pas affectées. Cette grande flexibilité des résultats sur le choix du pseudopotentiel est donc similaire à celui observé dans la littérature semi-empirique. Le lecteur doit donc garder à l'esprit l'influence possible de son pseudopotentiel et il doit chercher à évaluer l'ampleur des variations pouvant être encourues en comparant ses résultats pour plusieurs pseudopotentiels. Cette grande dépendance sur la nature du pseudopotentiel prend sa source dans la sensibilité des dérivées deuxièmes du potentiel face aux erreurs numériques.

Les résultats de ce projet de doctorat s'ouvrent sur une vaste gamme de sujets de

recherche potentiels. La première ligne de recherche est l'application de la nouvelle méthode ab initio à l'étude de plusieurs systèmes d'intérêts technologiques ou académiques. Parmi cette ligne de recherche, je compte continuer l'étude du diamant pour comprendre la sous-estimation des éléments de matrice du couplage électron-phonon observée avec la fonctionnelle LDA. Cette étude permettra de mettre en lumière les déficiences des fonctionnelles locales dans l'étude des propriétés du couplage électron-phonon et de cimenter l'importance du traitement correct du blindage électronique à travers la fonction diélectrique.

Le calcul des temps de vie électroniques utilisant le formalisme DFPT présenté fut aussi implémenté bien que les résultats ne furent pas discutés dans cette thèse qui se consacra aux corrections aux énergies propres électroniques. Je suis présentement en train de vérifier la justesse des temps de vie calculés par cette méthode en reproduisant les résultats des études antérieures. Les résultats préliminaires montrent la validité de l'implémentation et montrent bel et bien que dans ce cas la méthode DFPT ne présente pas un avantage en terme du temps de calcul par rapport à la théorie AHC puiqu'elle converge extrêmement rapidement, à 10 états intermédaires les éléments de matrice ne varient plus que de 0.1 %. Cette convergence rapide provient de la fonction delta de Dirac assurant la conservation de l'énergie lors du processus de collision électron-phonon.

Je tiens aussi exprimer ma joie à l'annonce qu'un nouvel étudiant au doctorat, Samuel, dans le groupe de Xavier Gonze s'intéressera à l'application de ce formalisme à l'étude de la variation en température des propriétés électroniques des matériaux. Mon projet de recherche et mes efforts de programmation pourront ainsi profiter pleinement à mes deux groupes de recherche. Je m'attèle aussi à la rédaction d'un tutoriel clair et concis pour que les utilisateurs de la distribution ABINIT puisse eux aussi profiter de mes travaux.

Un autre avenue de recherche future dans ce projet consiste à explorer les améliorations possibles au formalisme et à son implémentation numérique. L'accord relatif obtenu dans l'étude du silicium suggère que l'utilisation de la théorie des perturbations dégénérées n'est pas nécessaire pour simuler des systèmes réels, possédant des dégénérescences fortuites ou imposées par symétrie. Par contre, une étude théorique plus

approfondie serait nécessaire pour comprendre exactement les erreurs engendrées par l'omission de ces états dégénérés.

Une autre piste d'amélioration du formalisme est l'implémentation du calcul de la dérivée seconde du potentiel auto-cohérent par une méthode DFPT ce qui permettra de se débarasser de l'approximation des ions-rigides et ainsi de probablement rétablir un bon accord avec l'expérience. Une telle implémentation aurait aussi comme avantage de permettre une analyse beaucoup plus simple des résultats. En effet, en se débarassant de cette source d'erreur, on peut mieux cerner les autres sources d'erreur, comme l'utilisation de pseudopotentiels ou d'une fonctionnelle approximée. Cette implémentation nécessitera de calculer la dérivée du kernel d'échange-corrélation selon les déplacements atomiques et d'implémenter ces équations dans le code.

Pour réduire les ressources numériques assez grandes de l'implémentation actuelle, il pourrait aussi être intéressant de développer une technique d'interpolation des éléments de matrice permettant de passer des résultats d'une grille grossière à une grille plus fine. Une étude de l'étendue des élements de matrice dans l'espace réel serait nécessaire pour évaluer la possibilité d'utiliser l'interpolation Fourier, actuellement utilisée pour interpoler les matrices dynamiques, pour une telle procédure. D'autres méthodes d'interpolation pourrait aussi être explorées. De même, l'utilisation des symétries inhérentes à la grille d'échantillonnage translaté, $\vec{k}+\vec{Q}$, pourrait venir diminuer de façon tangible les ressources numériques nécessaires. Par contre, une telle implémentation risque de se montrer plus laborieuse et moins gratifiante dans le cadre d'un projet de doctorat.

L'inclusion dans les méthodes ab initio de l'interaction électron-phonon est un domaine de recherche donc encore en pleine croissance. Il demeure encore plusieurs études à réaliser à la fois dans la compréhension théorique de base que dans l'étude de ce phénomène dans des matériaux intéressants d'un point de vue académique ou technologique. J'espère que ce document aura su faire germer l'intérêt du lecteur pour ce sujet et l'aura préparé à contribuer à ce fascinant domaine de recherche.

BIBLIOGRAPHIE

[1] E. N. Adams. *Physical Review*, 107:671, 1957.

[2] C. Alibert, A. Joullié, A. M. Joullié et C. Ance. *Physical Review*, 27:4946, 1983.

[3] P. B. Allen et M. Cardona. *Physical Review B*, 24:7479, 1981.

[4] P. B. Allen et M. Cardona. *Physical Review B*, 27:4760, 1983.

[5] P. B. Allen et V. Heine. *J. Phys. C : Solid State Phys*, 9:2305, 1976.

[6] A. Anedda et E. Fortin. *Physica Status Solidi (a)*, 36:385, 1976.

[7] E. Antoňcik. On the theory of temperature shift of the absorption curve in non-polar cristals. *Czechosl. Journ. Phys.*, 5(4):449–462, 1955.

[8] P. Antropov, O. Gunnarsson et A. I. Liechtenstein. *Physical Review B*, 48:7651, 1993.

[9] F. Aryasetiawan et O. Gunnarsson. *Reports on Progress in Physics*, 61:237, 1998.

[10] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.

[11] A. Aspect, C. Fabre et G. Grynberg. *Optique Quantique*. Note de cours, 2005.

[12] D. E. Aspnes. *Surface Science*, 37:418, 1973.

[13] D. Auvergne, J. Camassel, H. Mathieu et M. Cardona. *Physical Review B*, 9:5168, 1974.

[14] I. Balsev. *Physical Review*, 143:636, 1966.

[15] S. Baroni, S. de Gironcoli et A. Dal Corso. *Reviews of Modern Physics*, 73:515, 2001.

[16] S. Baroni, P. Giannozzi et A. Testa. *Physical Review Letters*, 58:1861, 1987.

[17] T. H. K. Barron, J.G. Collins et G.K. White. *Advances In Physics*, 29:609, 1980.

[18] K. Baumann. *Physica Status Solidi*, 63:K71, 1974.

[19] W. Bludau, A. Onton et W. Heinke. *Journal Applied Physics*, 45:1846, 1974.

[20] N. Bohr. *Philosophical Magazine*, 26:1, 1913.

[21] H. Brooks. *Adv. Electron*, 7:85, 1955.

[22] D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freudenberg, R. Höpler, R. Dimitrov, O. Ambacher et M. Stutzmann. *Journal of Applied Physics*, 82:5090, 1997.

[23] J. R. Burke et H. R. Riedl. *Physical Review*, 184:830, 1969.

[24] J. Camassel et D. Auvergne. *Physical Review B*, 12:3258, 1975.

[25] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren et J. T. Devreese. *Physical Review B*, 38:12 675, 1988.

[26] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen et S. G. Louie. *Physical Review Letters*, 94:036801, 2005.

[27] M. Cardona. *Solid State Communications*, 133:3, 2005.

[28] M. Cardona, T. A. Meyer et M. L. W. Thewalt. *Physical Review Letters*, 92: 196403, 2004.

[29] D. M. Ceperley et B. J. Alder. *Physical Review Letters*, 45:566, 1980.

[30] M. Chandrasekhar, J. B. Renucci et M. Cardona. *Physical Review B*, 17:1623, 1978.

[31] C.-E. Chang, W. Chen et M. K. Gilson. *J. Chem. Theory Comput.*, 1:1017, 2005.

[32] W. J. Choyke et L. Patrick. *Physical Review*, 127:1868, 1962.

[33] W.J. Choyke. *Mater. Res. Bull.*, 4:141, 1969.

[34] C. D. Clark, P. J. Dean et P. V. Harris. *Proc. Roy. Soc.*, A277:312, 1964.

[35] M. L. Cohen. *Physical Review*, 128:131, 1962.

[36] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë. *Mécanique Quantique*. Collection Enseignement des Sciences, 1973.

[37] A. T. Collins, S. C. Lawson, G. Davies, H. Kanda et M. Cardona. *Physical Review Letters*, 54:891, 1990.

[38] A. Damascelli. *Physica Scripta*, T109:61, 2004.

[39] P. J. Dean, G. Kaminsky et R. B. Zetterstrom. *Journal of Applied Physics*, 38: 3551, 1967.

[40] J. O. Dimmock, I. Melngailis et A. J. Strauss. *Physical Review Letters*, 16:1193, 1966.

[41] J. R. Dixon et J. M. Ellis. *Physical Review*, 123:1560, 1961.

[42] R. M. Dreizler et E. K. U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer, Berlin, 1990.

[43] L. Esaki et P. J. Stiles. *Physical Review Letters*, 16:1108, 1966.

[44] D. W. Brenner et al. *J. Phys. Condens. Matter*, 14:783, 2002.

[45] M. Schluter et al. *Physical Review Letters*, 68:526, 1992.

[46] N. Breda et al. *Chem. Phys. Lett.*, 286:350, 1998.

[47] N. Manini et al. *Philos. Mag. B*, 81:793, 2001.

[48] X. Gonze et al. *Z. Kristallogr.*, 220:558, 2005.

[49] X. Gonze et al. *Computer Physics Communications*, 180:2582–2615, 2009.

[50] Y. Yin et al. *Physical Review B*, 52:8951, 1995.

[51] S. Fahy et S. G. Louie. *Physical Review B*, 36:3373, 1986.

[52] H. Y. Fan. *Physical Review*, 78:808, 1950.

[53] H. Y. Fan. *Physical Review*, 82:900, 1951.

[54] Z. M. Fang, K. Y. Ma, D. H. Jaw, R. M. Cohen et G. B. Stringfellow. *Journal of Applied Physics*, 67:7034, 1990.

[55] J. C. R. Faulhaber, D. Y. K. Ko et P. R. Briddon. *Physical Review B*, 48:661, 1993.

[56] J. Fraxedas, J. Trodahl, S. Gopalan, L. Ley et M. Cardona. *Physical Review B*, 41:10068, 1990.

[57] H. Fröhlich. *Physical Review*, 79:845, 1950.

[58] B. Fultz. *Progress in Materials Science*, 55:247, 2010.

[59] C. Ghezzi, R. Magnanini, A. Parisini, B. Rotelli, L. Tarricone, A. Bosacchi et S. Franchi. *Physical Review*, 52:1463, 1995.

[60] R. W. Godby, M. Schlüter et L. J. Sham. *Physical Review B*, 37:10159, 1987.

[61] X. Gonze. *Physical Review A*, 52:1096, 1995.

[62] X. Gonze. *Physical Review A*, 54:4591, 1995.

[63] S. Gopalan, P. Lautenschlager et M. Cardona. *Physical Review B*, 35:5577, 1986.

[64] E. Grilli, M. Guzzi, R. Zamboni et L. Pavesi. *Physical Review B*, 45:1638, 1992.

[65] C. S. Guenzer et A. Bienenstock. *Physical Letters A*, 34:172, 1971.

[66] C. S. Guenzer et A. Bienenstock. *Physical Review B*, 8:4655, 1973.

[67] Q. Guo et A. Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33:2453, 1994.

[68] A. Hairie, E. Hairie, B. Lebouvier, G. Nouet, E. Paumier et N. Ralantoson. *Interface science*, 2:17, 1994.

[69] Z. Hang, H. Shen et F. H. Pollak. *Solid State Communications*, 73:15, 1990.

[70] C. Hartwigsen, S. Goedecker et J. Hutter. *Physical Review B*, 58:3641, 1998.

[71] L. Hedin. *Physical Review*, 139:A796, 1965.

[72] V. Heine et J. A. Van Vechten. *Physical Review B*, 13:1622, 1976.

[73] H. Herr. *Diplomarbeit*. TU München, 1996.

[74] P. Hohenberg et W. Kohn. *Physical Review*, 136:B864, 1964.

[75] G. K. Horton et A. A. Maraduin. *Dynamical Properties of Solids*. North-Holland Publishing Company, 1974.

[76] K. Huang. *Proc. Roy. Soc. A*, 203:178, 1950.

[77] K. Huber et G. Herzberg. *Constants of polyatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold, New-York, 1979.

[78] E. Hückel. *Trans. Faraday Soc.*, 30:59, 1934.

[79] S. Ijima et T. Ichihashi. *Nature*, 363:603, 1993.

[80] J. Laflamme Janssen, M. Côté, S. G. Louie et M. L. Cohen. *Physical Review B*, 81:073106, 2010.

[81] G. E. Jellison et F. A. Modine. *Physical Review B*, 27:7466, 1983.

[82] C. Keffer, T. M. Hayes et A. Bienentstock. Debye-waller factors and the PbTe band-gap temperature dependence. *Physical Review Letters*, 21:1676, 1968.

[83] C. Keffer, T. M. Hayes et A. Bienentstock. PbTe debye-waller factors and band-gap temperature dependence. *Physical Review B*, 2:1966, 1970.

[84] R. D. King-Smith, R. J. Needs et V. Heine an M. J. Hodgson. *Europhysics Letters*, 10:569, 1989.

[85] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 1998.

[86] R. K. Kochhar. *Journal of the British Astronomical Association*, 101:95, 1991.

[87] W. Kohn et L. J. Sham. *Physical Review*, 140:A1133, 1965.

[88] C. B. A la Guillaume, J.-M. Debever et F. Salvan. *Physical Review*, 177:567, 1969.

[89] J. P. Laurenti, J. Camassel, A. Bouhemadou, B. Toulouse, R. Legros et A. Lusson. *J. Appl. Phys.*, 67:6454, 1990.

[90] P. Lautenschlager, P. B. Allen et M. Cardona. *Physical Review B*, 31:2163, 1984.

[91] P. Lautenschlager, P. B. Allen et M. Cardona. *Physical Review B*, 33:5501, 1986.

[92] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Viña et M. Cardona. *Physical Review B*, 36: 4821, 1987.

[93] P. J. Lin et L. Kleinman. *Physical Review*, 142:478, 1966.

[94] P. Y. Liu et J. C. Maan. *Physical Review B*, 47:16274, 1993.

[95] S. Logothetidis, M. Cardona, P. Lautenschlager et M. Garriga. *Physical Review B*, 34:2458, 1986.

[96] S. Logothetidis, J. Petalas, H. M. Potaloglou et D. Fuchs. *Physical Review B*, 46: 4483, 1991.

[97] M. R. Lorenz, G. D. Pettit et R. C. Taylor. *Physical Review*, 171:876, 1968.

[98] G. G. MacFarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington et V. Roberts. *Physical Review*, 108:1377, 1957.

[99] G. G. MacFarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington et V. Roberts. *Physical Review*, 111:1245, 1958.

[100] G. G. MacFarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington et V. Roberts. *Journal Physical Chemistry of Solids*, 8:388, 1959.

[101] T. P. MacLean. *Progress in Semiconductors 5*. Heywood and Co. Ltd., London, 1960.

[102] G. D. Mahan. *Physical Review A*, 22:1780, 1980.

[103] A. Marini. *Physical Review Letters*, 101:106405, 2008.

[104] R. Martin. *Physical Review*, 186:871, 1969.

[105] R. M. Martin. *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge, 2005.

[106] H. J. McSkirmin et P. J. Andreatch. *J. Appl. Phys.*, 34:651, 1963.

[107] A.B. Migdal. *Sov. Phys. JETP*, 34:996, 1958.

[108] B. Monemar. *Solid State Communications*, 8:1295, 1970.

[109] B. Monemar. *Physical Review B*, 8:5711, 1973.

[110] H. J. Monkhorst et J. D. Pack. *Physical Review B*, 13:5188, 1976.

[111] F. J. Morin et J. P. Maita. *Physical Review*, 96:28, 1954.

[112] T. S. Moss. *Photoconductivity*. Butterworth, 1952.

[113] D. Olguin, M. Cordona et A. Cantarero. *Solid State Communication*, 122:575, 2002.

[114] S. Ozaki et S. Adachi. *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 18:S25, 2007.

[115] M. B. Panish et H. C. Casey. *Journal of Applied Physics*, 40:163, 1969.

[116] L. Patrick, D. R. Hamilton et W. J. Choyke. *Physical Review*, 132:2023, 1963.

[117] L. Pavesi, F. Piazza, A. Rudra, J. F. Carlin et M. Ilegems. *Physical Review B*, 44: 9052, 1991.

[118] J. P. Perdew et A. Zunger. *Physical Review B*, 23:5048, 1981.

[119] J. C. Phillips. *Physical Review*, 113:147, 1959.

[120] R. Pässler. Basic model relations for temperature dependencies of fundemental energy gaps in semiconductors. *Physica Status Solidi Review*, 200:155, 1997.

[121] R. Pässler. *Journal of Applied Physics*, 89:6235, 2001.

[122] R. Pässler, F. Blaschta, E. Griebl, K. Papagelis, B. Haserer, T. Reisinger, S. Ves et W. Gebhardt. *Physica Status Solidi (b)*, 204:685, 1997.

[123] R. Pässler, E. Griebl, H. Riepl, G. Lautner, S. Bauer, H. Preis, W. Gebhardt, B. Buda, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, K. Papagelis et S. Ves. *Journal of Applied Physics*, 67:4403, 1999.

[124] E. Runge et E. K. U. Gross. *Physical Review Letters*, 52:997, 1984.

[125] M. Saito. *Physical Review B*, 65:220508, 2002.

[126] D. G. Seiler, D. Heiman, R. Feigenblatt, R. L. Aggarwal et B. Lax. *Physical Review B*, 25:7666, 1982.

[127] J. L. Shay. *Physical Review B*, 2:803, 1970.

[128] J. L. Shay. *Physical Review B*, 4:1385, 1971.

[129] M. Shishkin, M. Marsman et G. Kresse. *Physical Review Letters*, 99:246403, 2007.

[130] A. Sommerfeld et H. Bethe. *Handbuch der Physik*, 24:2, 1933.

[131] S. Stoupin et Y. V. Shvyd'ko. *Physical Review Letters*, 104:085901, 2010.

[132] M.D. Sturge. *Physical Review*, 127:768, 1962.

[133] D. G. Thomas et J. J. Hopfield. *Physical Review*, 116:573, 1959.

[134] N. Troullier et J. L. Martins. *Physical Review B*, 43:1993, 1991.

[135] Y. W. Tsang et M. L. Cohen. *Physical Review B*, 3:1254, 1971.

[136] Y. F. Tsay, B. Gong, S. S. Mitra et J. F. Vetelino. *Physical Review B*, 6:2330, 1970.

[137] Y. F. Tsay, S. S. Mitra et J. F. Vetelino. *J. Phys. Chem. Solids*, 34:2167, 1973.

[138] W. J. Turner, W. E. Reese et G. D. Pettit. *Physical Review*, 136:1467, 1964.

[139] M. Varma, J. Zaanen et K. Raghavachari. *Science*, 254:989, 1991.

[140] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34:149, 1967.

[141] H. D. Vasileff. *Physical Review*, 105:441, 1957.

[142] J. F. Vetelino et S. S. Mitra. *Physical Review*, 178:1349, 1969.

[143] L. Viña, S. Logothetidis et M. Cardona. Temperature dependence of the dielectric function of germanium. *Physical Review B*, 30:1979, 1984.

[144] J. P. Walter. *Physical Review Letters*, 24:102, 1970.

[145] H. Watanabe, C. E. Nebel et S. Shikata. *Science*, 324:1425, 2009.

[146] S. Wei, C. Li et M. Y. Chou. *Physical Review B*, 50:14 587, 1994.

[147] B. Welber, C. K. Kim, M. Cardona et S. Rodriguez. *Solid State Communication*, 17:1021, 1975.

[148] J. D. White, J. Chen, D. Matsiev, D. J. Auerbach et A. M. Wodtke. *Nature*, 433: 503, 2005.

[149] P. Y. Yu et M. Cardona. *Physical Review B*, 2:3193, 1970.

[150] P. Y. Yu et M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005.

[151] S. C. Yu. *Ph. D. thesis (Harvard University)*, 1964.

[152] E. N. Zein. *Sov. Phys. Solid State*, 26:1825, 1984.

[153] S. Zollner, M. Cordona et S. Gopalan. *Physical Review B*, 45:3376, 1991.