

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MÉTHODE DE CALCUL DE FONCTIONS DE GREEN
D'HÉTÉROSTRUCTURES À UNE ET À ZÉRO DIMENSION

DOMINIC BERGERON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLÔME DE
MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
SEPTEMBRE 2004

© Dominic Bergeron, 2004



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-494-01283-8

Our file Notre référence

ISBN: 0-494-01283-8

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MÉTHODE DE CALCUL DE FONCTIONS DE GREEN D'HÉTÉROSTRUCTURES
À UNE ET À ZÉRO DIMENSION

présenté par : BERGERON Dominic

en vue de l'obtention d'un diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. YELON Arthur, Ph. D., président

M. MASUT Remo A., Ph. D., membre et directeur de recherche

M. DESJARDINS Patrick, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. CÔTÉ Michel, Ph. D., membre

Remerciements

Je remercie d'abord mes directeurs Remo A. Masut et Patrick Desjardins de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce projet innovateur qui a été un défi stimulant et passionnant. Je suis heureux d'avoir pu profiter de leurs enseignements et de leurs conseils qui, non seulement auront contribué à faire avancer ce projet efficacement, mais auront été très formateurs et très enrichissants. J'ai appris énormément durant ce projet ainsi que durant les stages de recherche effectués dans les années précédentes dans leur groupe et j'ai eu aussi beaucoup de plaisir à côtoyer des gens aussi dynamiques et humains. Pour tout cela je leur dis un grand merci.

Ce projet a été réalisé en étroite collaboration avec le chercheur Nikolay Shtinkov, qui effectue présentement des recherches post-doctorales à l'École Polytechnique. Monsieur Shtinkov a fait une très importante contribution au développement de la méthode décrite dans ce mémoire, entre autres grâce à sa connaissance approfondie des outils théoriques que nous avons utilisés, à ses idées innovatrices et à ses conseils éclairés. Il a aussi beaucoup participé aux corrections du mémoire. Merci pour tout monsieur Shtinkov.

Enfin, je remercie chaleureusement tous ceux qui m'ont encouragé durant mes études. En particulier ma mère dont le support a été vital, mon père qui, malheureusement, n'est plus depuis quelques années, mais dont l'aide et les encouragements auront des effets pour toujours et, comme lui, ne seront jamais oubliés. Merci à mes deux sœurs et ma petite nièce Léa de ne pas en vouloir à son unique oncle de ne pas avoir fait plus d'activités avec elle ces derniers temps. Merci aussi à mes amis, sans qui ma vie ne serait pas aussi agréable.

Résumé

Une nouvelle méthode de calcul de fonctions de Green d'hétérostructures à une (un fil) et à zéro (un boîte) dimension a été développée. Cette méthode est basée sur la méthode plus générale d'accord des fonctions de Green aux interfaces ou SGFM ("surface Green's function matching") pour les systèmes discrets. Les équations de SGFM ont été dérivées pour une structure supra-périodique dans deux ou trois dimensions contenant des domaines de connectivités différentes, soient les domaines internes disjoints (les fils ou les boîtes) et un domaine externe unique. Pour effectuer un calcul SGFM, deux fonctions de Green différentes sont nécessaires pour ces deux types de domaines ; deux méthodes différentes ont donc été développées pour le calcul de ces fonctions. La fonction de Green du domaine externe est obtenue par une transformée de Fourier discrète "partielle" de la fonction de Green du matériau infini représentée dans une base associée au motif du réseau de Bravais du cristal. Le résultat de cette transformation est une représentation de cette fonction de Green dans une base supra-périodique, c'est-à-dire associée à une "super-cellule" périodique. Quant aux domaines internes, un seul doit être considéré et sa fonction de Green est celle d'un agrégat isolé de chaînes atomiques (fil) ou d'atomes (boîte) de la même taille que ce domaine. Cette fonction de Green est obtenue en appliquant directement la relation générale entre la fonction de Green et l'Hamiltonien d'un système. La méthode a été utilisée pour calculer la structure électronique d'un réseau périodique de fils quantiques de GaAs dans une matrice de AlAs en utilisant un Hamiltonien de liaisons fortes sp^3s^* avec couplage spin-orbite.

Abstract

A new method for the calculation of the Green's function of one-dimensional (wire-like) and zero-dimensional (box-like) heterostructures is developed. The method is based on the more general method of surface Green's function matching (SGFM) for discrete media. The matching formulae are derived for a structure super-periodic in two or three dimensions containing differently connected domains, namely disconnected internal domains (the wires or the boxes) and one external domain. Two different Green's functions are required for these two different types of domains to apply the SGFM. Therefore, two different methods are developed to compute the Green's functions of these domains. The external domain Green's function is obtained by applying a discrete "partial" Fourier transform to the unit cell representation of the bulk's Green's function. The result of this transformation is a representation of the crystal's Green's function in a super-periodic basis, namely a periodic "supercell" representation of this function. For the internal domains, only one of them has to be considered for which the Green's function of an atomic chain cluster (wire) or an atomic cluster (box) of the size of this domain is used. This Green's function is obtained by a straightforward application of the general relation between a system's Green's function and its Hamiltonian. The method is used to calculate the electronic structure of a periodic array of GaAs quantum wires with AlAs as the barrier material using an sp^3s^* tight-binding Hamiltonian with spin-orbit coupling.

Table des matières

Remerciements	IV
Résumé	V
Abstract	VI
Table des matières	VII
Liste des figures	X
Liste des sigles et abréviations	XII
Liste des annexes	XIII
Chapitre 1 Introduction	1
Chapitre 2 Revue de la littérature	6
2.1 Méthodes de calcul de structure électronique d'hétérostructures bi-, uni- et zéro-dimensionnelles	7
2.2 Méthode de "surface Green's function matching", ou SGFM	10
2.3 Méthodes de calcul de fonctions de Green de domaines	12
2.4 Résultats sur les fils quantiques	14
2.5 Notre contribution	16
Chapitre 3 Méthodologie	18
3.1 Contexte de départ	18
3.1.1 Fonctions de Green des domaines	19
3.1.2 Formalisme SGFM	20

3.2	Objectif	20
3.3	La méthode	21
3.3.1	Principe	21
3.3.2	Étapes de développement	23
3.4	Application	24
Chapitre 4	Notions théoriques de base	26
4.1	La fonction de Green	26
4.2	Méthode SGFM	32
4.2.1	Couche principale	33
4.2.2	Projecteur	34
4.2.3	Une seule interface	36
4.2.4	Deux interfaces couplées	42
Chapitre 5	Nouveaux développements théoriques	47
5.1	SGFM pour une structure supra-périodique dans deux ou trois dimensions	48
5.2	Fonction de Green dans une base supra-périodique	62
5.2.1	Fonction de Green dans une base irréductible	63
5.2.2	Supra-périodicité dans une dimension	68
5.2.3	Supra-périodicité dans trois dimensions	80
5.2.4	La forme structurelle	83
5.3	Fonction de Green du domaine interne	85

5.4	Résumé de la méthode de calcul	87
Chapitre 6 Exemple d'application : structure électronique d'un réseau de		
	filis quantiques	89
6.1	Bande de valence	91
6.2	Bande de conduction	99
6.3	Efficacité du calcul	101
Chapitre 7 Discussion		103
Chapitre 8 Conclusion		106
Bibliographie		109
Annexes		113

Liste des figures

4.1	Contributions au propagateur en présence d'un potentiel perturbateur	30
4.2	Couches principales en deux dimensions	33
4.3	Propagateurs en présence d'une interface	37
4.4	Système plan à deux interfaces	43
5.1	Matrices de réflexions totales	49
5.2	Propagateur dans un réseau supra-périodique	50
5.3	Vecteurs d'un réseau supra-périodique dans une dimension	69
5.4	Super-cellules et fonctions de la base supra-périodique dans une dimension	70
5.5	Mailles CFC et tétragonale	78
5.6	Zones de Brillouin des réseaux CFC et tétragonal	79
5.7	Fonction de Green du domaine interne	86
6.1	Section transversale d'une période du réseau de fils quantiques	90
6.2	Densité d'états du fil quantique dans la bande de valence	91
6.3	Distributions de densités d'états locales des états liés du fil quantique . .	93
6.4	Indices des chaînes élémentaires du domaine interne de l'interface . . .	94
6.5	Contributions des orbitales p à la densité d'états	95
6.6	Distribution de densités d'états locales d'un état délocalisé résonant du fil quantique	97

6.7	Distribution de densités d'états locales d'un état délocalisé du fil quantique	98
6.8	Densité d'états du fil quantique dans la bande de conduction	100
A.1	Vue de la structure zinc-blende selon la direction 001	129
D.1	Contributions des orbitales p aux états liés de la bande de valence du fil quantique	147

Liste des sigles et abréviations

E :	énergie
G :	opérateur <i>fonction de Green</i>
G :	représentation matricielle de la fonction de Green
$G(\vec{r}, \vec{r}')$:	représentation de la fonction de Green dans l'espace réel
$\mathcal{G}$:	projection de la fonction de Green G sur le domaine de l'interface
H :	opérateur <i>Hamiltonien</i>
H :	représentation matricielle de l'Hamiltonien
$\mathcal{H}$:	projection de l'Hamiltonien sur le domaine de l'interface
$\mathcal{I}$	domaine de l'interface ou projecteur sur ce domaine
P_μ :	domaine μ ou projecteur sur ce domaine
$P(\vec{k})$:	matrice de phase associée au vecteur d'onde $\vec{k}$
MBV :	maximum de la bande de valence
$\mathcal{R}$:	matrice de réflexion
RR-SC-k :	réseau réciproque de la super-cellule centré sur le vecteur d'onde $\vec{k}$
SGFM :	"surface Green's function matching"
$\mathcal{T}$:	matrice de transmission
α, ϕ, ψ :	fonctions de bases

Liste des annexes

Annexe A Méthode des liaisons fortes	113
A.1 Description générale de la méthode des liaisons fortes	113
A.2 Hamiltonien dans la base sp^3s^*	115
A.3 Hamiltonien dans la base sp^3s^* avec spin	120
A.4 Hamiltonien dans la représentation par chaînes	127
Annexe B Simplification de l'élément de matrice de l'opérateur <i>Hamiltonien</i>	
 ou fonction de Green	133
Annexe C Série de Fourier d'un delta de Dirac	138
Annexe D Contributions des orbitales p aux densités d'états des états liés du	
 fil quantique	140

Chapitre 1

Introduction

Les matériaux cristallins hétérogènes, qu'on appelle des hétérostructures, présentent un très grand intérêt autant d'un point de vue théorique que technologique. Cet intérêt réside dans la grande variété de propriétés physiques que ces matériaux possèdent selon leurs caractéristiques structurelles, c'est-à-dire la nature et l'arrangement spatial des atomes qui les composent, et selon leurs propriétés de symétrie. Le calcul de ces propriétés physiques représente un défi théorique énorme, même avec les ordinateurs très puissants dont on dispose aujourd'hui. Dans la plupart des cas, un calcul quantitatif précis est impossible et on se contente de calculs approximatifs susceptibles de prédire qualitativement les bons comportements.

Les hétérostructures les plus étudiées à ce jour ont été les structures planes, c'est-à-dire composées de couches superposées de différents matériaux. On les nomme aussi des structures bidimensionnelles car la périodicité, et ainsi la liberté de mouvement des excitations du cristal, sont préservés dans deux dimensions. À l'heure actuelle, les structures les plus étudiées pour leur potentiel technologique sont des agrégats d'atomes d'un certain semi-conducteur enfouis dans un autre semi-conducteur, ce qu'on appelle les "boîtes quantiques" où les "points quantiques". Ces structures sont appelées généralement des

systèmes à zéro dimension car on y observe un confinement des excitations du cristal dans les trois dimensions, ces excitations n'ont donc de liberté de mouvement dans aucune dimension. Ces systèmes sont étudiés principalement à des fins d'applications en opto-électronique, soit pour fabriquer des photo-détecteurs et des lasers, en électronique, pour fabriquer des transistors, et en informatique quantique où ils seraient utilisés comme bits quantiques, ou qubits.

Sauf pour des formes particulières (prisme rectangulaire, sphère et cylindre tronqué) et un modèle très simple (fonction enveloppe à une bande), il n'existe pas de méthodes analytiques pour obtenir les états propres des systèmes à zéro dimension. Les méthodes numériques existantes nécessitent l'utilisation de très grands ordinateurs afin d'étudier des systèmes de dimensions comparables aux structures fabriquées en laboratoire, qui contiennent généralement plusieurs millions d'atomes et souvent des dizaines de millions d'atomes. Ces méthodes ont une approche commune qui consiste à diagonaliser l'Hamiltonien d'un système contenant un très grand nombre d'atomes afin d'obtenir les états propres de ce dernier. Généralement, on considère un système avec des conditions aux frontières périodiques, ce qui revient à diagonaliser l'Hamiltonien d'une seule très grande cellule périodique. C'est pourquoi ces méthodes sont appelées des méthodes de "super-cellule" ("supercell methods"). Notons que certaines méthodes considèrent plutôt un système fini, c'est-à-dire un agrégat d'atomes dans le vide, mais comme la différence entre cette approche et l'approche périodique réside seulement dans les conditions aux frontières imposées au système, nous utiliserons l'expression "méthodes de super-cellule" pour désigner toutes ces méthodes.

Puisque l'utilisation d'une méthode de super-cellule implique la modélisation d'un système contenant un très grand nombre d'atomes, cela nécessite de conserver en mémoire de très grandes matrices et nécessite donc de très grands besoins en mémoire. De plus, la diagonalisation directe d'un Hamiltonien associé à une super-cellule de seulement quelques dizaines de milliers d'atomes est impossible avec les moyens d'aujourd'hui.

d'hui. Les méthodes de diagonalisation utilisées, dont certaines seront présentées sommairement dans le chapitre suivant, sont des méthodes itératives qui permettent une diagonalisation partielle de très grands Hamiltoniens. Ces méthodes ne permettent toutefois d'étudier que le spectre discret d'un système.

L'objectif de ce projet est de développer une méthode de calcul des états propres de systèmes à une et à zéro dimension, c'est-à-dire ayant la forme de fils ou de boîtes, qui soit moins sensible aux dimensions du système, cela afin de pouvoir étudier une plus grande variété de ces types de systèmes, en particulier des structures de plus grandes tailles, avec des ressources informatiques relativement modestes.

Pour ce faire, une approche par fonction de Green, basée sur la théorie de la diffusion, est parfaitement appropriée. Dans une telle approche, on modélise les interfaces comme des perturbations localisées dans des régions finies du cristal, qui constituent des régions de diffusion pour les excitations du système. Le calcul des états propres est alors restreint à ces régions, beaucoup plus petites que le système entier, ce qui a pour conséquence de réduire de beaucoup la taille des matrices impliquées dans le calcul et donc les besoins en mémoire. De plus, l'approche par fonctions de Green a l'avantage, comparativement à une approche par fonctions d'ondes, d'éviter d'avoir à diagonaliser l'Hamiltonien du système. Cette diagonalisation, dans un système composé d'un très grand nombre d'atomes (en supposant un modèle avec résolution atomique), n'est possible qu'avec de très puissants ordinateurs et ne peut qu'être partielle, c'est-à-dire que l'on n'obtient qu'une partie du spectre discret de l'excitation étudiée. Par contre, en calculant la fonction de Green, on obtient tout le spectre, autant dans sa région continue que discrète. Enfin, la fonction de Green permet d'obtenir n'importe quelle propriété dépendante du type d'excitation étudié du système. Par exemple, dans le cas où on étudie les propriétés électroniques, elle permet de calculer la structure de bandes du système, les propriétés de transport et les propriétés optiques.

Dans ce projet nous avons développé une méthode de calcul de la fonction de Green

d'une hétérostructure à une ou à zéro dimension. Cette méthode est basée sur la méthode plus générale d'accord des fonctions de Green aux interfaces, ou SGFM ("surface Green's function matching"), développée par Federico García-Moliner et Victor R. Velasco [1]. Il s'agit d'un formalisme qui permet d'obtenir la fonction de Green d'une hétérostructure à partir des fonctions de Green de ses constituants. Sa force réside dans le fait que la partie principale du calcul est limitée à une région finie autour de l'interface et de dimension beaucoup plus petite que le système entier. Cette méthode se démarque ainsi par rapport aux autres méthodes, toutes des méthodes dites de "super-cellule", qui incluent dans le calcul une cellule composée d'un grand nombre d'atomes. La méthode SGFM nécessite donc des ressources informatiques moins importantes et permet ainsi d'étudier des systèmes qu'il serait impossible d'étudier avec les autres méthodes.

Il est essentiel de parler ici du champs d'utilisation de la méthode SGFM. L'approximation à la base de cette méthode est que les interactions directes du système sont à courte portée. C'est-à-dire que les éléments de l'Hamiltonien entre deux points sont nuls à partir d'une certaine distance. Les modèles qui satisfont ce critère sont les modèles avec interactions entre proches voisins (1^{er} voisins, 2^e , ...), comme il en existe, par exemple, pour le traitement des phonons, des magnons ou des électrons. Ce type de modèle sera donc sous-entendu dans les explications et développements présentés dans ce mémoire.

Le chapitre suivant sera consacré à une courte revue de la littérature sur les méthodes de calcul des états propres d'hétérostructures à deux, à une et à zéro dimensions. Nous y présentons aussi une revue des résultats publiés sur la structure électronique de fils quantiques semi-conducteurs, le type de structure auquel nous nous sommes intéressé pour l'exemple d'application de notre méthode, présenté au chapitre 6. Le chapitre 3 présentera les aspects méthodologiques du projet, dont les grandes lignes de la méthode, les différentes étapes de son développement et les aspects principaux de sa mise en application. Le chapitre 4 présente les notions théoriques de base utilisées dans la méthode de calcul, soit les notions de base sur les fonctions de Green indépendantes du temps ainsi

que le formalisme général du “surface Green’s functions matching”. Le chapitre 5 présente les nouveaux développements théoriques qui ont été faits pour constituer chaque étape entrant dans le calcul de la fonction de Green du système ; c’est donc le chapitre central de ce mémoire. Le chapitre 6 présente un exemple de résultats obtenus de l’application de la méthode pour le calcul des états électroniques de fils quantiques de GaAs dans du AlAs. Un chapitre de discussion suivra ensuite et nous terminerons avec un chapitre de conclusion.

Chapitre 2

Revue de la littérature

La première section de ce chapitre résume brièvement les différentes méthodes utilisées à ce jour pour le calcul de structure électronique d'hétérostructures bidimensionnelles (2D), unidimensionnelles (1D) et à zéro dimension (0D). Ensuite, la section 2.2 résume les publications importantes sur la méthode SGFM et ses différentes formes. Les publications sur le calcul des projections dans l'espace réel de fonctions de Green, utilisées dans la méthode SGFM, sont présentées à la section 2.3. Finalement, puisque les exemples d'applications présentés au chapitre 6 portent sur des fils quantiques semi-conducteurs, il est pertinent de présenter quelques résultats théoriques importants sur la structure électronique de ces systèmes, calculés par les méthodes mentionnées dans la section 2.1, ce que nous faisons dans la section 2.4.

2.1 Méthodes de calcul de structure électronique d'hétérostructures bi-, uni- et zéro-dimensionnelles

La méthode la plus utilisée pour calculer la structure électronique d'hétérostructures planes (2D) est la méthode de la fonction enveloppe avec un formalisme $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [2]. La raison de ce succès est qu'on obtient généralement un très bon accord entre les prédictions faites par cette méthode et les résultats expérimentaux, par exemple en ce qui concerne les propriétés optiques de ces structures. Toutefois, pour les puits quantiques très minces et les structures à plus faible dimensionnalité, cette méthode ne donne pas de bons résultats, entre autre parce que des couplages entre différents points de la zone de Brillouin apparaissent dans ces structures [3] [4] [5]. Pour étudier ces dernières, des modèles avec résolution spatiale à l'échelle atomique sont largement préférables, les plus utilisés sont le modèle des liaisons fortes [6] et le modèle des pseudo-potentiels ([7] : modèle empirique). L'application de ces modèles pour construire l'Hamiltonien du système peut se faire de manière *ab initio* ou empirique. Nous ne discuterons toutefois pas de ce sujet, le formalisme de résolution du problème étant le même à partir de l'Hamiltonien. Ces deux modèles utilisent des bases de fonctions très différentes : le premier utilise des fonctions de type "orbitale atomique" alors que plusieurs types de fonctions, dont des ondes planes et des Gaussiennes, peuvent être utilisées avec le second modèle. Ces modèles requièrent des méthodes de diagonalisation de l'Hamiltonien aussi très différentes.

Les méthodes les plus utilisées pour la diagonalisation de très grands Hamiltoniens de liaisons fortes, tels que ceux qu'on retrouve dans les calculs de structure électronique d'hétérostructures 1D et 0D par super-cellule, sont celles basées sur l'algorithme de Lanczos [8]. Il s'agit d'un algorithme itératif permettant d'obtenir les plus faibles valeurs propres d'un opérateur. Les méthodes basées sur cet algorithme permettent toutefois d'obtenir les premières valeurs propres au voisinage d'une énergie quelconque [9]. Certaines de ces méthodes permettent d'obtenir ces valeurs propres en un temps de calcul

proportionnel au nombre d'atomes dans la super-cellule ; on dit alors que ces méthodes sont d'ordre N . C'est ce qui permet de les utiliser pour étudier des systèmes avec de grandes super-cellules. Par exemple, quelques valeurs propres de l'Hamiltonien d'une super-cellule de plusieurs milliers d'atomes peuvent être obtenues en quelques heures avec les ordinateurs dédiés aux calculs numériques qu'on trouve couramment dans les centres de recherche. La diagonalisation directe de l'Hamiltonien de super-cellules de cette taille est impossible en un temps raisonnable. Par exemple, pour une super-cellule de N atomes et en utilisant une base de b fonctions par atome, il faudrait déterminer les racines d'un polynôme de degré bN égal à plusieurs dizaines de milliers, alors que seulement calculer les coefficients de ce polynôme est une tâche d'ordre $(bN)^3$, donc une tâche gigantesque. Les méthodes qui utilisent l'algorithme de Lanczos permettent de déterminer le spectre discret de la structure, donc d'étudier ses états confinés, mais ne renseignent pas sur les états délocalisés. Toutefois, il existe une méthode qui utilise l'algorithme de Lanczos pour calculer, non pas les valeurs propres discrètes d'un Hamiltonien, mais plutôt une approximation de la densité d'états locale, c'est-à-dire autour d'un atome du cristal. Il s'agit de la méthode de récursivité ("recursion method") [10]. Cette méthode calcule un élément diagonal de la fonction de Green, dont la partie imaginaire donne la densité d'états (à un facteur $-1/\pi$ près), en exprimant ce dernier comme une fraction continue, fonction de l'énergie et des coefficients générés par l'algorithme de Lanczos. La méthode de récursivité est basée sur l'approximation du cristal par un paquet d'atomes autour du point où on veut connaître la densité d'états, elle est donc surtout appropriée pour le calcul de changements dans la densité d'états dues à la présence de perturbations locales dans le cristal [11], par exemple une impureté, et non pour obtenir les densités d'états locales dans des hétérostructures en général.

À l'aide d'ordinateurs puissants, composés de plusieurs dizaines de processeurs ou plus, il est possible de calculer, par une méthode de diagonalisation basée sur l'algorithme de Lanczos, les valeurs propres discrètes de l'Hamiltonien d'une super-cellule

contenant des millions d'atomes. Les auteurs de la référence [12] ont réalisé un logiciel pouvant effectuer un tel calcul à l'aide de 64 processeurs Pentium III 933 MHz fonctionnant en parallèle. Ils montrent qu'ils peuvent calculer, par exemple, les états propres de boîtes quantiques composées de millions d'atomes.

Quant à la diagonalisation d'un Hamiltonien dans le modèle des pseudo-potentiels empiriques, elle se fait par une méthode variationnelle. Il s'agit donc de déterminer la fonction d'onde $|\psi\rangle$ qui minimise la différence entre son énergie $\langle\psi|H|\psi\rangle/\langle\psi|\psi\rangle$ et une énergie de référence au voisinage de laquelle on veut obtenir une valeur propre de l'Hamiltonien [13]. On utilise souvent une base d'ondes planes pour représenter $|\psi\rangle$, mais d'autres types de fonctions sont aussi utilisées. Cette méthode de diagonalisation est aussi une méthode d'ordre N .

Il existe quelques autres méthodes d'ordre N de calcul de structure électronique. Ces méthodes exploitent en général la dépendance sur l'environnement local des propriétés électroniques afin de pouvoir calculer ces dernières en considérant le système comme composé d'un ensemble de domaines plus ou moins grands qui peuvent être traitées individuellement (avec certains critères de cohérence entre eux). Ainsi, lorsque N augmente, seul le nombre de domaines augmente, la taille et le temps de traitement de chacun demeurent constant, et le temps de traitement du système entier est alors proportionnel à N . Afin de pouvoir exploiter le caractère local des propriétés, ces méthodes sont toutes basées sur une représentation de l'Hamiltonien dans une base de fonctions localisées, donc sur un formalisme de liaisons fortes. On peut trouver une revue de ces méthodes dans la référence [14].

Pour terminer avec les méthodes de calcul, on peut déterminer les états propres électroniques (ou autres) d'une hétérostructure en calculant sa fonction de Green. La fonction de Green contient la même information sur un système que l'ensemble de tous les vecteurs et valeurs propres du système. Le calcul exact de cette dernière sur toute la plage d'énergie du système est donc équivalent à diagonaliser complètement l'Hamiltonien.

Dans le cadre d'un formalisme de liaisons fortes, le calcul de la fonction de Green peut être fait par la méthode de “surface Green's function matching”. Avec cette méthode, on peut obtenir la fonction de Green à n'importe quelle énergie avec une précision arbitraire (dans les limites de la machine) et ainsi obtenir le spectre électronique, par le calcul de la densité d'états, sur la plage d'intérêt. Pour obtenir la fonction de Green du système, le calcul SGFM utilise les projections dans l'espace réel des fonctions de Green des matériaux qui le constituent. Jusqu'à récemment, la méthode SGFM n'avait été utilisée que pour des structures planes, cela parce qu'il n'existait jusqu'ici que des algorithmes de calcul de ces projections sur des couches planes. Toutefois, dans la référence [15], les auteurs montrent qu'on peut, en combinant une méthode super-cellule en une dimension et la méthode SGFM pour les structures planes obtenir la fonction de Green d'une hétérostructure unidimensionnelle. L'étude présentée dans cette publication est la première application, pour un système discret, de la méthode SGFM pour des hétérostructures non planes. Dans cette méthode, la super-cellule ne doit toutefois pas contenir plus de quelques dizaines de couches atomiques afin que le temps de calcul demeure raisonnable.

2.2 Méthode de “surface Green's function matching”, ou SGFM

Comme mentionné rapidement précédemment, la méthode de “surface Green's function matching” calcule la fonction de Green associée à l'Hamiltonien d'un système hétérogène, appelons cette dernière G_S , en utilisant les fonctions de Green des matériaux dont il est constitué. Plus précisément, si le système est composé de domaines distincts desquels on peut calculer les fonctions de Green respectives dans l'espace réel, la fonction de Green du système entier est calculée à partir de ces dernières. Il s'agit en fait d'une méthode de résolution de l'équation de Dyson dans le cas où le potentiel perturbateur est une interface. Cette équation exprime de manière implicite la fonction de Green

d'un système perturbé par un potentiel V à partir de la fonction de Green du système non perturbé. En général, elle peut se résoudre de façon exacte seulement lorsque V occupe une région finie du système, c'est pourquoi la méthode SGFM s'applique de façon exacte pour des modèles avec interactions à portée finie. D'ailleurs ces modèles peuvent concerner n'importe quel type d'excitation dès que ce critère est respecté. La méthode comprend un formalisme différentiel pour les systèmes continus et un formalisme matriciel pour les systèmes discrets. Dans un cas comme dans l'autre, elle donne des équations analytiques exactes des éléments de G_S entre les différents domaines du système - dans l'espace réel, un élément d'une fonction de Green dépend de deux positions - à partir des fonctions de Green de ces domaines. Toutefois, dans le cas discret, les fonctions de Green des domaines présentes dans ces équations sont sous forme matricielle, le calcul des éléments de G_S est alors, à partir de ces équations, un calcul matriciel numérique.

La méthode SGFM a d'abord été développée pour l'application à des systèmes continus [16] ; le formalisme discret a été présenté pour la première fois en 1984 avec une application aux phonons et une première application avec un modèle de liaisons fortes pour les électrons [17]. On peut trouver une description détaillée de la méthode dans les cas continu et discret dans le livre "*Theory of single and multiple interfaces*" [1] écrit par Federico García-Moliner et Victor R. Velasco. On y présente, en plus de la formulation de la méthode pour un système avec une seule interface, la formulation pour les super-réseaux plans, les systèmes à deux interfaces ainsi que le début de la dérivation pour les structures supra-périodiques dans deux ou trois dimensions, que nous présentons de façon complète dans la section 5.1. Par "supra-périodique", nous entendons que la période de la structure est composée d'un nombre d'atomes qui est plusieurs fois celui d'une maille primitive du réseau de Bravais de ses matériaux constitutifs. Une généralisation de la méthode pour les systèmes discrets à N interfaces a été dérivée par la suite [18].

Pour le calcul des fonctions de Green de domaines, nécessaires au calcul SGFM, on ne disposait jusqu'ici de méthodes que pour les fonctions de Green entre couches planes

(méthodes qui seront abordées dans la section suivante), les systèmes étudiés à ce jour par la méthode SGFM sont donc tous des hétérostructures planes, à l'exception du système unidimensionnel étudié dans la référence [15], qui est toutefois traité avec le formalisme plan. Les structures les plus étudiées par la méthode SGFM sont les hétéro-jonctions simples, les puits quantiques et les super-réseaux [19].

2.3 Méthodes de calcul de fonctions de Green de domaines

Comme mentionné dans la section précédente, afin d'appliquer la méthode SGFM, on doit disposer de méthodes de calcul des fonctions de Green des domaines qui composent une hétérostructure. Nous résumons ici les quelques méthodes utilisées jusqu'ici pour ces calculs.

Un algorithme itératif très performant pour le calcul de fonctions de Green planes localisées près d'une surface est présenté dans la référence [20]. En fait, l'algorithme calcule ce qu'on appelle les matrices de transfert, qui permettent d'obtenir la fonction de Green à la surface et ensuite les éléments de la fonction de Green entre n'importe quelles couches du système par de simples multiplications matricielles. L'algorithme est ensuite appliqué au calcul des densités d'états des premières couches atomiques d'une surface de molybdène. Une variante de cet algorithme [21] permet d'obtenir la fonction de Green du matériau infini. La puissance de cet algorithme réside dans sa convergence très rapide. En effet, alors que ce dernier converge après un maximum de 15 itérations, pour une énergie autour d'une singularité de la fonction de Green, la même convergence serait obtenue avec $2^{15} = 32768$ itérations avec l'algorithme qui était utilisé auparavant [22]. Ainsi, en utilisant cet algorithme pour le calcul des fonctions de Green des différents domaines d'une hétérostructure, la méthode SGFM est devenue un outils très puissant pour le calcul des propriétés associées à divers types d'excitations (électrons, phonons, ...) dans les hétérostructures planes.

Deux autres algorithmes inspirés de celui de la référence [21] ont ensuite été développés. Le premier sert à calculer la fonction de Green d'un domaine inhomogène ou dans lequel un champ électrique est appliqué dans la direction perpendiculaire aux couches [23]. Ces deux cas peuvent être traités avec un même formalisme puisqu'ils correspondent tous deux à une situation où les éléments de l'Hamiltonien entre les couches dépendent de la position absolue de ces dernières et non seulement de leurs positions relatives, comme c'est le cas pour un matériau homogène dans un potentiel constant. La même publication présente aussi un algorithme d'inversion d'une matrice tridiagonale par blocs, la forme de matrice que prend l'Hamiltonien pour une structure composée d'un nombre fini de couches (qui peuvent contenir plusieurs couches atomiques) n'interagissant qu'entre couches voisines, ce qu'on définira plus loin comme des couches principales. Cet algorithme permet un calcul efficace des éléments de la fonction de Green d'un domaine fini de composition variable. Ces deux algorithmes sont appliqués au calcul des états électroniques des bandes de valence et de conduction d'un puits quantique de AlGaAs dans AlAs dont la composition en Al de la région du puits varie linéairement entre les deux interfaces. La différence entre les résultats produits par les deux algorithmes est très faible, toutefois, les auteurs constatent que l'algorithme d'inversion est plus rapide.

Le second algorithme basé sur celui de la référence [21] sert à calculer la fonction de Green d'un super-réseau dans une forme différente que celle obtenue par la méthode SGFM [1]. Cette dernière forme est appelée la forme structurelle de la fonction de Green ; elle dépend à la fois d'un vecteur d'onde et des positions des couches à l'intérieur d'une période. Par contre l'algorithme décrit dans la référence [24] permet d'obtenir les projections de la fonction de Green du super-réseau sur une base complètement localisée, l'équivalent de ce qu'on obtiendrait en faisant la transformée de Fourier (vers l'espace réel) de la fonction de Green structurelle dans la direction de supra-périodicité, cela sans avoir à effectuer de transformée de Fourier. Cet algorithme peut être très utile non seule-

ment pour obtenir la fonction de Green d'un super-réseau infini, mais par exemple pour calculer, à l'aide de la méthode SGFM, la fonction de Green de super-réseaux tronqués, ou d'une structure composée de plusieurs super-réseaux tronqués.

2.4 Résultats sur les fils quantiques

Les études que nous résumons dans cette section portent toutes, sauf une, sur des structures composées de GaAs et de AlAs ou d'alliages entre ces deux matériaux. La majorité des systèmes 1D et 0D étudiés théoriquement dans la littérature sont d'ailleurs composés de ces matériaux. La raison de cela est que GaAs et AlAs ont des paramètres de maille presque identiques (0.2% de différences), les contraintes sont donc très faibles dans ces hétérostructures, ce qui permet de les négliger dans les calculs.

La référence [25] présente une étude de structures de bandes de fils quantiques parallèles à la direction [110] de GaAs dans AlGaAs par la méthode des liaisons fortes. La méthode utilisée est la diagonalisation de l'Hamiltonien, dans la base sp^3s^* avec spin, d'une super-cellule périodique dans le plan perpendiculaire au fil. Les auteurs effectuent leurs calculs pour des super-cellules carrées de 90 Å et 62 Å, ce qui correspond respectivement à 32 et 22 couches cation-anion dans la direction [001]. En comparant avec la structure de bandes d'un puits quantique plan, ils trouvent que le confinement en deux dimensions induit un couplage entre les états de trous lourds et légers, de sorte qu'on ne puisse plus faire cette distinction pour les états de valence des fils. Ils notent aussi d'importantes différences entre les masses effectives des électrons et des trous d'un fil par rapport à un puits. Les auteurs ne mentionnent pas la méthode de diagonalisation employée.

La référence [5] présente une étude de la transition du type Γ au type X de l'état fondamental de la bande de conduction induit par le confinement dans des puits, des

fils et des boîtes quantiques de GaAs dans AlGaAs. Étant donné l'alignement de bandes de type I des points Γ et de type II des points X de ces deux matériaux, les auteurs montrent que lorsque les dimensions de la région du GaAs diminuent et que le niveau fondamental de la bande de conduction augmente et atteint le minimum du AlAs à X , le caractère de l'état fondamental de cette bande passe du type Γ localisé dans le GaAs au type X localisé dans le AlAs. De plus, ils déterminent la dimension critique, pour chacun des trois types de structures, à laquelle cette transition a lieu. Les méthodes de calcul qu'ils utilisent sont, pour les puits et les fils, une méthode de pseudo-potentiel et, pour les boîtes quantiques, une méthode analytique de masse effective à une bande. La raison de l'utilisation de cette dernière méthode étant que la taille maximale de supercellule pouvant être alors traitée par la méthode de pseudo-potentiel, est inférieure à celle nécessaire pour effectuer cette étude dans le cas des boîtes quantiques.

Les références [3] et [26] présentent des études de structures de bandes de fils quantiques de sections transversales en forme de T et de V de GaAs dans AlGaAs. Leurs calculs sont effectués à l'aide d'un Hamiltonien de liaisons fortes dans la base sp^3s^* et de la méthode de diagonalisation de Lanczos. Leur principale conclusion est qu'il y a, à l'interface des structures 1D, un couplage entre les points Γ et X de sorte que la hauteur de la barrière pour les électrons au point Γ de la bande de conduction n'est pas uniquement déterminée par le minimum du AlGaAs à Γ , mais est influencée par le minimum à X . La conséquence est que, même si le minimum à Γ est plus élevé pour le AlAs que pour le AlGaAs, la barrière effective la plus élevée se trouve pour une concentration en Al de 70% environ et non de 100%. Les auteurs font remarquer que les résultats qui mènent à ces conclusions ne peuvent pas être obtenus par une méthode de masse effective conventionnelle, puisque la barrière ne peut pas être décrite simplement par le profil de bande à Γ . Toutefois, ils montrent dans [3] que l'on peut observer cet effet en utilisant une méthode de fonction enveloppe, appelée "multivalley envelope function" (MVEF), qui prend en compte plusieurs minima de la zone de Brillouin [27].

Enfin, l'étude faite dans la référence [15], par la méthode combinant la méthode super-cellule et la méthode SGFM, est l'effet, sur les états électroniques, de la présence d'une marche d'une épaisseur d'une couche et de largeur variable à une interface d'un puits quantique plan de deux couches de InAs dans du InP, deux semi-conducteurs à bande interdite directe. Cette marche crée une région linéaire (un fil) de trois couches d'épaisseur dans le puits, donc une région de confinement dans deux dimensions dans une structure avec confinement dans une dimension. L'étude est faite pour deux orientations du fil, soit $[010]$ et $[110]$. Les résultats montrent d'abord que la présence de la marche crée des états localisés (en deux dimensions) dont les énergies de confinement sont plus faibles que celles du puits, ce qui résulte en une diminution de la bande interdite du système. La marche crée aussi des états résonants dans le continuum d'états du puits. Ensuite on peut constater, d'après les résultats sur les contributions des différentes orbitales aux états localisés et résonants, que ces dernières sont différentes de celles du puits, ce qui a pour conséquence de modifier les propriétés optiques du système en relaxant les règles de sélection et en augmentant les forces d'oscillateurs des transitions inter-bandes et inter-sous-bandes. Ces résultats montrent aussi qu'un important couplage a lieu entre les états associés aux trous lourds et aux trous légers lorsque le fil est orienté dans la direction $[110]$ de sorte qu'aucun état pur de trous léger ne puisse être observé, alors qu'un tel couplage n'apparaît pas lorsque le fil est orienté dans la direction $[010]$.

2.5 Notre contribution

Les méthodes décrites dans la section 2.1 nécessitent d'importantes ressources informatiques pour étudier des systèmes 1D ou 0D comptant des dizaines ou des centaines de milliers de chaînes atomiques (1D) ou d'atomes (0D). Or, de telles ressources ne sont pas facilement accessibles en général, ce qui a certainement limité la recherche sur ces systèmes jusqu'à maintenant. L'un de nos objectifs en développant la méthode que

nous présentons ici est de pouvoir étudier des systèmes composés d'un grand nombre d'atomes (ou de chaînes atomiques) avec des ressources plus modestes que ce que requièrent les autres méthodes. Nous verrons dans la discussion que nous atteignons en grande partie cet objectif, quoique notre méthode comporte aussi certaines limitations qui y seront aussi abordées. Malgré ces limitations, cette méthode permettra d'étudier une grande variété de structures beaucoup plus facilement qu'auparavant ainsi que certaines qu'il était impossible d'étudier avec les autres méthodes.

Notre méthode s'inscrit parmi les méthodes de calcul de structure électronique d'hétérostructures 1D et 0D, mais n'est pas limitée aux électrons et peut s'appliquer au calcul de spectres d'autres excitations élémentaires pouvant être traitées dans un modèle avec interactions à courte portée. Notre méthode permet d'étudier aussi bien le spectre discret que continu d'un système, ce qui est un avantage par rapport aux méthodes de supercellule mentionnées à la section 2.1. Elle est basée sur la méthode SGFM, mais dans un formalisme bidimensionnel ou tridimensionnel qui nous permet d'obtenir la fonction de Green d'hétérostructures 1D ou 0D, respectivement, ce qui constitue une nouvelle utilisation de la méthode SGFM dans un contexte discret. Pour ce faire, nous avons dû compléter la dérivation des équations SGFM pour des hétérostructures avec conditions aux frontières périodiques, dérivation faite en partie seulement dans la référence [1], et développer une nouvelle méthode de calcul de fonctions de Green avec dépendance à la fois sur l'espace réel et l'espace réciproque dans une, deux ou trois dimensions. Enfin, nous appliquons notre méthode au calcul de la structure électronique d'un réseau de fils quantiques de section rectangulaire de GaAs dans du AlAs.

Chapitre 3

Méthodologie

3.1 Contexte de départ

Nous avons déjà mentionné que la méthode de “surface Green’s function matching” peut s’appliquer à des systèmes continus ou discrets. Pour utiliser cette méthode dans un cas continu, on doit toutefois disposer d’expressions analytiques des fonctions de Green, ce qui est rarement le cas en pratique. Nous nous intéressons donc ici à cette méthode dans un contexte discret, qui implique un formalisme matriciel et des calculs faits numériquement.

Comme mentionné précédemment, les éléments de la fonction de Green G_S du système sont exprimés à partir des fonctions de Green des différents domaines du système, ces fonctions de Green doivent donc être calculées avant de calculer les éléments de G_S désirés. La méthode SGFM comporte ainsi deux étapes principales : en premier lieu, le calcul des projections des fonctions de Green des domaines sur l’espace réel et ensuite, le calcul SGFM lui-même, duquel on obtient les éléments de G_S entre les points voulus de l’hétérostructure. Ces deux parties du calcul doivent être abordées comme deux problèmes différents à résoudre. Les deux sous-sections suivantes résument les aspects

importants de ces deux problèmes.

3.1.1 Fonctions de Green des domaines

La façon de calculer les fonctions de Green des domaines dépend de la géométrie du système. La dépendance sur l'espace réel des fonctions de Green nécessaire pour résoudre un problème peut être de trois types, selon la dimensionnalité du système. Si ce dernier est plan (2D), c'est-à-dire composé de couches homogènes, le problème à résoudre est mathématiquement en une dimension et on doit disposer de fonctions de Green qui dépendent, dans la direction perpendiculaire aux couches, de l'espace réel et, dans le plan de ces dernières, de l'espace réciproque. Pour un système unidimensionnel (1D), c'est-à-dire composé de chaînes homogènes, les interfaces sont décrites par un profil en deux dimensions et les fonctions de Green doivent par conséquent avoir une dépendance, dans le plan perpendiculaire aux interfaces, sur l'espace réel et, dans la direction parallèle à ces dernières, sur l'espace réciproque. Finalement, pour les structures à zéro dimensions (0D), la dépendance sur l'espace réel doit être dans trois dimensions.

Il n'existe pas de méthode générale efficace pour le calcul de ces trois formes de fonctions de Green. Jusqu'ici, on ne disposait d'algorithmes efficaces que pour le calcul des fonctions de Green entre couches planes [21], c'est pourquoi la méthode SGFM a été très utilisée pour étudier les hétérostructures planes. Pour les deux autres formes, aucune méthode de calcul efficace n'existait jusqu'à présent. En général, il est beaucoup plus facile d'obtenir une représentation de la fonction de Green d'un solide homogène dans l'espace réciproque que dans l'espace réel, du simple fait de sa périodicité. Pour obtenir une représentation de la fonction de Green dans l'espace réel, on pourrait penser à une transformée de Fourier continue approximée par une transformée de Fourier discrète (on ne connaît la fonction de Green que numériquement). Les deux formes de fonction de Green dont on parle nécessiteraient alors le calcul d'une transformée de Fourier bidi-

mensionnelle (2D) ou tridimensionnelle (3D) pour chaque élément, qui est associé à un vecteur du réseau, de la fonction de Green désirée. Toutefois, les transformées de Fourier numériques en 2D ou 3D sont très longues à calculer car elles impliquent en général de sommer la fonction sur un grand nombre de points de la zone de Brillouin. L'exception serait le cas où la fonction varie peu, mais les fonctions de Green varient très rapidement avec le changement de vecteur d'onde. En effet, lorsque la combinaison d'un vecteur d'onde et d'une énergie ne correspond pas à un état propre du système, la partie imaginaire de la trace de la fonction de Green (la densité d'états) est nulle, et lorsque l'on change le vecteur d'onde pour se trouver sur un état propre, cette quantité devient infinie ! L'utilisation de ce type de transformée de Fourier comme méthode de calcul des fonctions de Green des domaines n'est donc pas du tout appropriée.

3.1.2 Formalisme SGFM

Le formalisme SGFM est général, c'est-à-dire qu'il s'applique à un système dont les interfaces sont de formes arbitraires. Cela signifie que les équations qui donnent les éléments de G_S ont toujours la même forme et ce sont les fonctions de Green des domaines, les objets qui composent ces équations, qui changent de forme d'après les caractéristiques géométriques du système. Par exemple, on verra, aux sections 4.2 et 5.1, que les formes des fonctions de Green des domaines nécessaires pour appliquer les équations de SGFM générales ne sont pas les mêmes pour un système à une seule interface, à deux interfaces ou pour un système supra-périodique.

3.2 Objectif

Notre objectif général est de développer une méthode rapide et versatile de calcul de la fonction de Green de systèmes 1D ou 0D en utilisant le formalisme SGFM en

deux ou trois dimensions. D’après les conclusions de la sous-section 3.1.1, il est clair que ce dont on a besoin pour atteindre cet objectif est une méthode *efficace* de calcul des projections dans l’espace réel 2D et 3D, respectivement, des fonctions de Green des domaines. Par “une méthode efficace”, on entend que cette dernière doit permettre de calculer la fonction de Green du système sur une plage d’énergie intéressante (quelques électrons-volts) d’un système de dimension intéressante (de quelques dizaines de milliers à quelques millions d’atomes) dans un temps raisonnable (qui se compte en heures ou en jours) - avec des ressources informatiques raisonnables (une dizaine de processeurs, 4 giga-octets de mémoire vive par processeur). Certains de ces critères sont bien sûr imprécis, mais ces derniers servent surtout à indiquer dans quelle direction nos efforts sont orientés.

3.3 La méthode

3.3.1 Principe

Supposons un solide infini d’un matériau A dans lequel une région de la forme d’un fil infini de section constante est occupée par un matériau B. Pour obtenir la fonction de Green de ce système, on doit calculer les fonctions de Green des matériaux A et B dans l’espace réel dans le plan perpendiculaire à la direction du fil, disons le plan xy , et ensuite, utiliser les équations de SGFM. Maintenant, considérons un système similaire, mais qui serait périodique dans le plan xy , c’est-à-dire un réseau supra-périodique 2D de fils, de périodes P_x et P_y . Dans la limite où P_x et P_y sont infini, ce système est équivalent au premier, toutefois, nous démontrerons à la section 5.1 que, si on dispose de la forme structurelle de la fonction de Green du matériau A, le calcul SGFM s’applique alors à l’intérieur d’une seule période du système. La forme structurelle est, à un facteur de phase près, la projection de la fonction de Green sur une base de fonctions qui satisfont

le théorème de Bloch pour un réseau supra-périodique. Or, il s'avère que cette forme de fonction de Green peut être calculée dans un temps très raisonnable et en utilisant très peu de mémoire. Quant à la fonction de Green du matériau B, il peut s'agir de la projection dans l'espace réel 2D de la fonction de Green du matériau infini ou de la fonction de Green d'un domaine tronqué (dans ce cas-ci un fil infini dans le vide) de la taille de la région occupée par ce matériau dans la structure. On a déjà mentionné, dans la section 3.1.1, qu'il n'y a pas de méthode efficace pour obtenir la première de ces deux fonctions de Green. Par contre la fonction de Green du domaine tronqué peut être obtenue de façon particulièrement simple, pour une taille de fil pas trop grande (un section transversale de quelques centaines d'atomes), aussi dans un temps raisonnable et avec des ressources matérielles modestes. Ces conclusions sont aussi valides dans le cas où le système serait un réseau périodique 3D de boîtes du matériau B dans le matériau A. L'approche par un système périodique nous permet ainsi de développer des méthodes de calcul efficaces pour les fonctions de Green des domaines et d'appliquer la méthode SGFM aux systèmes 1D et 0D. Dorénavant, on appellera les régions à l'intérieur des fils ou des boîtes, les domaines internes, et la région externe aux fils ou aux boîtes, le domaine externe. Notons que, quoique le système 1D ou 0D qu'on considère est en fait un réseau supra-périodique, il est toujours possible, pour une taille de domaine interne donnée, de choisir la période assez grande pour éliminer l'effet de la périodicité sur les états localisés du système. De plus, nous verrons dans la discussion que la principale limite de notre méthode n'est pas la taille de la période, mais celle du domaine interne.

Avant de présenter les nouveaux développements réalisés dans ce projet, nous présentons, au chapitre 4, les notions théoriques dont nous nous servons dans ces développements, ces derniers sont ensuite présentés au chapitre 5.

3.3.2 Étapes de développement

La première étape du développement de notre méthode de calcul est la dérivation des équations de SGFM pour les structures supra-périodiques en deux ou trois dimensions. Cette dérivation définit la forme des fonctions de Green des domaines dont nous avons besoin. Comme mentionné dans la section précédente, pour le domaine externe, il s'agit de la forme structurelle, qui est la projection de la fonction de Green sur une base de fonctions reflétant la supra-périodicité du système, mais aussi localisées sur les atomes (ou chaînes atomiques dans le cas des fils) à l'intérieur d'une période. Notons que l'on utilisera plutôt l'expression "super-cellule" lorsque l'on parlera d'une période du système. Pour le domaine interne il s'agit de la même fonction de Green que si on appliquait le calcul SGFM à un système non périodique, c'est-à-dire une fonction de Green dans une base complètement localisée. Cette partie du développement est présentée à la section 5.1.

La seconde étape est le développement des méthodes de calcul des fonctions de Green des domaines. Le calcul de la fonction de Green du domaine externe est fait à partir de la fonction de Green du matériau dans l'espace réciproque, que l'on peut noter $G(\vec{k})$. On montrera, à la section 5.2, que cette fonction de Green est obtenue par une transformée de Fourier "partielle" de $G(\vec{k})$, qui est la transformée de Fourier de cette dernière multipliée par un réseau de deltas de Dirac décrivant le réseau réciproque associé à la super-cellule. Cette transformation est en fait une transformée de Fourier discrète, toutefois, cette dernière est faite sur un nombre fini de points bien définis de l'espace réciproque ; on ne rencontre donc aucunement les difficultés liées aux singularités de la fonction de Green que l'on rencontrerait dans le cas d'une transformée de Fourier continue approximée par une transformée de Fourier discrète. Quant au calcul de la fonction de Green du domaine interne, présenté dans la section 5.3, il consiste simplement à écrire l'Hamiltonien pour un domaine isolé de la taille du domaine interne et à appliquer directement l'équation reliant la fonction de Green et l'Hamiltonien, ce qui

implique seulement une inversion de matrice.

3.4 Application

Nous avons utilisé notre méthode pour le calcul de fonctions de Green d'un réseau périodique de fils semi-conducteurs de GaAs dans du AlAs afin d'obtenir la structure électronique de ce système. Ce calcul a été fait avec un hamiltonien de liaisons fortes dans une base sp^3s^* avec couplage spin-orbite, c'est-à-dire une base comptant dix orbitales pour chacun des deux atomes du motif du réseau de Bravais du cristal, donc vingt orbitales en tout. Une description détaillée du modèle et des Hamiltoniens utilisés est présentée dans l'annexe A. Un logiciel écrit en langage C++ a été conçu pour effectuer ces calculs. Ce dernier permet de calculer la fonction de Green d'un réseau de fils dont la section est de forme presque complètement arbitraire. Cette forme n'est pas complètement arbitraire car le fil est composé de chaînes de couples cation-anion et non de chaînes atomiques, et c'est la forme de l'ensemble de ces chaînes constituant le fil qui est arbitraire. Le GaAs et le AlAs ont été choisis pour ces calculs parce qu'ils ont des paramètres de maille presque identiques, ce qui nous évite d'avoir à tenir compte des contraintes et simplifie de beaucoup notre tâche. En effet, déterminer la position des atomes près des interfaces en présence de contraintes n'est pas une tâche facile dans un tel système. Il faut mentionner toutefois que l'inclusion des contraintes dans le calcul est tout-à-fait possible avec la méthode que nous présentons ici. De plus, comme le AlAs est un semi-conducteur à bande interdite indirecte et que, pour les dimensions de fil que nous avons choisi, on n'obtient aucun niveau discret dans la bande de conduction, nous nous sommes surtout intéressé à la bande de valence et à ses états localisés. Pour terminer, ces calculs ont été effectués sur deux noeuds, à deux processeurs chacun, d'un *Apple XServe G4* comptant deux giga-octets de mémoire vive par noeud. Quoique certaines parties du calcul pourraient être parallélisées, le calcul complet a été séparé en plusieurs

parties correspondant à des plages d'énergie différentes et ces parties ont été exécutées de façon indépendante sur les différents processeurs. Les résultats de ces calculs sont présentés au chapitre 6.

Chapitre 4

Notions théoriques de base

Ce chapitre présente les outils théoriques de base dont nous nous servons : la section 4.1 effectue un rappel sur les fonctions de Green indépendantes du temps et la section 4.2 présente les concepts et équations essentiels de la méthode de “surface Green’s function matching” (SGFM) [1], à la base de notre méthode de calcul. Cette dernière section présente d’abord les concepts de “couche principale” et de “projecteur”, qui seront utilisés couramment dans tous les développements théoriques, et présente ensuite le formalisme de la méthode SGFM pour un système à une seule interface puis, à deux interfaces.

4.1 La fonction de Green

Sont présentées ici seulement les notions de base sur les fonctions de Green indépendantes du temps en mécanique quantique, ainsi que leur utilisation pour calculer des densités d’états. Il s’agit des notions nécessaires à la compréhension des développements ultérieurs, une description détaillée des fonctions de Green et de leur utilisation en mécanique quantique peut être trouvée dans la référence [28].

La fonction de Green G associée à un Hamiltonien H indépendant du temps est

définie par

$$(E - H)G = I, \quad (4.1.1)$$

où E est l'énergie et I est l'opérateur identité. Dans la représentation spatiale, l'équation (4.1.1) s'écrit

$$(E - H(\vec{r})) G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (4.1.2)$$

Si on projette (4.1.1) sur une base discrète orthonormale, on obtient

$$(EI - H)G = I, \quad (4.1.3)$$

où I est la matrice identité de la dimension de la base et H et G sont les représentations matricielles des opérateurs H et G . La définition explicite de la fonction de Green est donc

$$G = (EI - H)^{-1}.$$

Toutefois, lorsque E est une énergie propre de H , G n'est pas définie car $EI - H$ est singulière. Afin que G existe quelque soit E , on définit

$$E^+ = E + i\epsilon \quad (4.1.4)$$

et on redéfinit G comme

$$G = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} (E^+I - H)^{-1}. \quad (4.1.5)$$

Il est possible, lorsque l'on possède une expression analytique de la fonction de Green, de rigoureusement prendre la limite dans l'équation (4.1.5). Toutefois dans un calcul numérique, on utilise une partie imaginaire ϵ petite – on verra plus bas comment choisir ϵ – de sorte que $E^+I - H$ soit toujours inversible. Dorénavant, sauf lorsque nécessaire, on écrira E en sous-entendant E^+ et on laissera tomber le symbole de limite, aussi sous-entendu.

La fonction de Green peut aussi être définie en fonction des vecteurs propres de l'Hamiltonien. Soit $\{|\phi_\mu\rangle\}$, l'ensemble des états propres de H , où μ représente l'ensemble des nombres quantiques qui définissent un état propre, la fonction de Green peut s'écrire

$$G(E) = \sum_{\mu} \frac{|\phi_\mu\rangle\langle\phi_\mu|}{E - E_\mu} \quad (4.1.6)$$

ou, dans la représentation spatiale,

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_{\mu} \frac{\phi_\mu(\vec{r})\phi_\mu^*(\vec{r}')}{E - E_\mu}. \quad (4.1.7)$$

On appelle (4.1.6) et (4.1.7) des représentations spectrales de la fonction de Green. La forme de ces expressions montre de façon évidente que la fonction de Green a des singularités aux points $E = E_\mu$.

Supposons un système ayant un Hamiltonien $H_0(\vec{r})$, pour lequel on connaît les fonctions propres $\psi_0(\vec{r})$, auquel on ajoute un potentiel perturbatif $V(\vec{r})$. On peut montrer à partir de (4.1.2) que les fonctions propres de ce système et solutions de l'équation $\{H_0(\vec{r}) + V(\vec{r})\}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ sont données par

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi_0(\vec{r}') \quad (4.1.8)$$

où $G(\vec{r}, \vec{r}')$ est la fonction de Green du système perturbé. Cette équation nous permet d'interpréter physiquement la fonction de Green. En effet, elle montre que cette dernière a pour fonction d'ajouter à la valeur de la fonction d'onde non perturbée, à une position $\vec{r}$ du système, la somme des effets du potentiel perturbateur en tous ses points. Son rôle est donc de propager l'effet du potentiel jusqu'au point $\vec{r}$, pour cette raison, on dit que la fonction de Green est un propagateur. L'équation (4.1.8) est la version projetée dans l'espace réel de

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_0 + GV|\psi\rangle_0. \quad (4.1.9)$$

Si on note G_0 le propagateur du système non perturbé, on peut montrer que les états propres s'expriment aussi comme

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_0 + G_0 V |\psi\rangle, \quad (4.1.10)$$

où le second terme de droite est en fonction de G_0 et $|\psi\rangle$ plutôt que G et $|\psi\rangle_0$. En résolvant cette équation par itérations (par exemple, la première itération est $|\psi\rangle = |\psi\rangle_0 + G_0 V |\psi\rangle_0$), on obtient l'équation

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_0 + (G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots) V |\psi\rangle_0, \quad (4.1.11)$$

où on identifie G d'après (4.1.9) :

$$\begin{aligned} G &= G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \\ &= G_0 + G_0 V (G_0 + G_0 V G_0 + \dots) \end{aligned} \quad (4.1.12)$$

et on obtient

$$G = G_0 + G_0 V G \quad (4.1.13)$$

qu'on appelle l'équation de Dyson. En résolvant à nouveau de façon itérative, on obtient

$$\begin{aligned} G &= G_0 + G_0 T G_0 \\ \text{avec} \end{aligned} \quad (4.1.14)$$

$$T = V + V G_0 V + V G_0 V G_0 V + \dots$$

Cette équation ne peut pas être résolue simplement puisque l'objet T est une somme infinie, mais elle est le point de départ de la méthode de "surface Green's function matching" (SGFM) qui sera présentée à la section 4.2. Cette équation, schématisée à la figure 4.1, nous dit que, dans un système perturbé par un potentiel V , le propagateur d'un point $\vec{r}'$ vers un point $\vec{r}$ est composé du propagateur non perturbé G_0 entre ces points et d'un

terme contenant une propagation de $\vec{r}'$ vers ce potentiel, une interaction avec ce dernier représentée par T , et finalement une nouvelle propagation vers $\vec{r}$. Les interfaces dans une

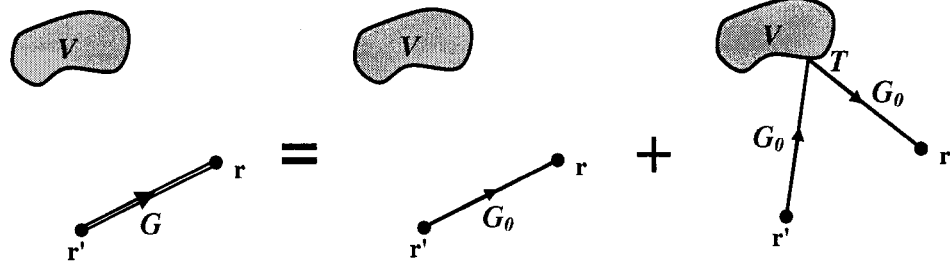


Figure 4.1 – Contributions au propagateur en présence d'un potentiel perturbateur

hétérostructure agissent comme des potentiels perturbateurs. On verra que, dans le cas d'un modèle discret avec interactions à courte portée, on peut trouver une solution exacte pour T et obtenir ainsi la fonction de Green de l'hétérostructure.

La fonction de Green contient toute l'information sur les états quantiques du système et peut être utilisée pour calculer n'importe quelle quantité d'intérêt. Une de ces quantités est la densité d'états dont la définition générale est

$$N(E) = \sum_{\mu} \delta(E - E_{\mu}). \quad (4.1.15)$$

En utilisant la définition suivante d'un delta de Dirac :

$$\delta(x) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im} \{ (x + i\epsilon)^{-1} \}, \quad (4.1.16)$$

on peut écrire

$$\begin{aligned}
 N(E) &= -\frac{1}{\pi} \sum_{\mu} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im} \{ (E - E_{\mu} + i\epsilon)^{-1} \} \\
 &= -\frac{1}{\pi} \sum_{\mu} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im} \{ (E^+ - E_{\mu})^{-1} \} \\
 &= -\frac{1}{\pi} \sum_{\mu} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im} \{ \langle \phi_{\mu} | (E^+ - H)^{-1} | \phi_{\mu} \rangle \} \\
 N(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (E^+ I - H)^{-1}
 \end{aligned} \tag{4.1.17}$$

et on obtient, d'après l'équation (4.1.5),

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } G(E), \tag{4.1.18}$$

où Tr signifie la trace. On définit aussi la densité d'états locale :

$$N(\vec{r}, E) = \sum_{\mu} |\phi_{\mu}(\vec{r})|^2 \delta(E - E_{\mu}), \tag{4.1.19}$$

dont l'expression en fonction de G s'obtient de façon similaire à (4.1.18) et est

$$N(\vec{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G(\vec{r}, \vec{r}, E), \tag{4.1.20}$$

où $G(\vec{r}, \vec{r}, E)$ est la projection dans l'espace réel de la fonction de Green. Dans un modèle discret, tel le modèle des liaisons fortes, où chaque élément de la fonction de Green entre deux positions est une matrice, la densité d'états locale est

$$N(j, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } G(j, j, E), \tag{4.1.21}$$

où j est l'indice d'un point du système. D'après la première ligne de (4.1.17), la contri-

bution d'une valeur propre à la densité d'états est

$$\begin{aligned}
 N_\mu(E) &= -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im} \left\{ \frac{1}{E - E_\mu + i\epsilon} \right\} \\
 &= -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im} \left\{ \frac{E - E_\mu - i\epsilon}{(E - E_\mu)^2 + \epsilon^2} \right\} \\
 N_\mu(E) &= \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\epsilon}{(E - E_\mu)^2 + \epsilon^2}.
 \end{aligned}$$

Toutefois, dans un calcul numérique, où ϵ est fini, on utilise plutôt

$$\bar{N}_\mu(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{(E - E_\mu)^2 + \epsilon^2}. \quad (4.1.22)$$

Donc, lorsque ϵ est fini, la contribution de chaque valeur propre à la densité d'état est une lorentzienne centrée sur E_μ et dont la largeur à mi-hauteur est 2ϵ . Le spectre entier est donc la somme des fonctions de la forme (4.1.22) associées à chaque valeur propre. Chaque calcul de densité d'états est fait à une valeur d'énergie E donnée. Pour connaître le spectre de l'excitation étudiée, on calcule donc les densités d'états pour une série de valeurs de E séparées par un pas ΔE tel que $\Delta E < 2\epsilon$, de sorte que tous les pics de la densité d'états soient visibles sur ce spectre.

4.2 Méthode SGFM

Les développements de cette section présentent le formalisme de la méthode de “surface Green's function matching” pour des systèmes à une et à deux interfaces. Comme nous le verrons à la section 4.2.3, le grand avantage de la méthode SGFM est de restreindre la principale partie du calcul de la fonction de Green à ce qu'on appelle le domaine de l'interface, qui est composé d'un nombre fini d'atomes situés près de l'interface. Cette partie du calcul est suffisante pour connaître le spectre du système. Ainsi, pour une interface de N_I atomes et une base de b fonctions par atome, la dimension des

matrices impliquées dans ce calcul ne dépasse pas $N_{\mathcal{I}b} \times N_{\mathcal{I}b}$, ce qui est beaucoup plus petit que la dimension de l'Hamiltonien du système entier. On peut trouver les développements de cette section, ainsi que la formulation SGFM pour plusieurs autres types de systèmes dans la référence [1].

4.2.1 Couche principale

Avant de présenter le formalisme de la SGFM, on doit définir un concept fondamental de la méthode, le concept de couche principale. Il s'agit d'une couche composée d'une ou plusieurs couches atomiques, qui ne sont pas planes dans le cas général, de sorte que les seuls éléments non nuls de l'Hamiltonien sont ceux entre des fonctions localisées sur les atomes de couches principales adjacentes ou, bien sûr, d'une même couche principale. Ce qui définit une couche principale est donc la portée des interac-

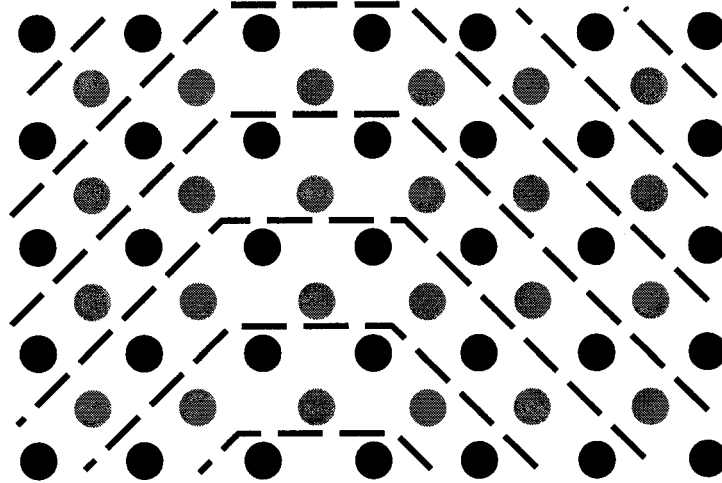


Figure 4.2 – Couches principales en deux dimensions. Cet exemple est donné pour un modèle avec interactions entre premiers et seconds voisins. On peut remarquer que les premiers voisins (de couleur différente) et les seconds voisins (de même couleur) d'un atome sont toujours situés dans la même couche ou dans une couche adjacente.

tions dans le modèle utilisé ainsi que le profil de cette couche principale. La figure 4.2

illustre un exemple de définition de couches principales dans un modèle avec interaction entre premiers et seconds voisins. La possibilité de définir des couches principales est essentielle au développement de la méthode SGFM, c'est pourquoi cette méthode s'applique uniquement aux modèles avec interactions à portée finie. Dans le développement, on utilisera régulièrement le terme "domaine" pour désigner un ensemble d'atomes ou de couches principales. Par exemple, on parlera souvent du domaine de l'interface, qui est composé des atomes situés de part et d'autre de l'interface et qui interagissent directement avec au moins un atome situé de l'autre côté de cette dernière. Ce domaine est donc formé de deux couches principales, soit une de chaque côté de l'interface. Pour la suite, sauf lorsque mentionné autrement, le terme "couche" sera utilisé pour désigner une couche principale.

4.2.2 Projecteur

Une autre définition importante est celle de l'opérateur de projection sur un domaine, ou projecteur. Soit une matrice M , la représentation d'un opérateur dans une base de fonctions localisées sur les atomes d'un système composé de deux matériaux 1 et 2 formant une interface. Certains indices de M sont donc associés aux atomes du matériau 1 et les autres indices, aux atomes du matériau 2. Le projecteur P_μ , où $\mu = 1, 2$ est un opérateur qui, appliqué par la gauche à M produit une matrice de même dimension dans laquelle les seuls éléments non nuls sont les lignes de M dont les indices sont associés au matériau μ . Si P_μ est appliqué par la droite à M , ce sont alors les colonnes de M ayant ces indices qui demeurent dans la matrice résultante. Par exemple, si on associe les indices < 0 aux atomes du matériau 1 et les indices ≥ 0 aux atomes du matériau 2, les matrices

M , $P_1 M$ et $M P_2$ auront la forme

$$M = \begin{bmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \\ \dots & m_{-2,-2} & m_{-2,-1} & m_{-2,0} & m_{-2,1} & \dots \\ \dots & m_{-1,-2} & m_{-1,-1} & m_{-1,0} & m_{-1,1} & \dots \\ \dots & m_{0,-2} & m_{0,-1} & m_{0,0} & m_{0,1} & \dots \\ \dots & m_{1,-2} & m_{1,-1} & m_{1,0} & m_{1,1} & \dots \\ \dots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (4.2.1a)$$

$$P_1 M = \begin{bmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \\ \dots & m_{-2,-2} & m_{-2,-1} & m_{-2,0} & m_{-2,1} & \dots \\ \dots & m_{-1,-2} & m_{-1,-1} & m_{-1,0} & m_{-1,1} & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (4.2.1b)$$

$$M P_2 = \begin{bmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots \\ \dots & 0 & 0 & m_{-2,0} & m_{-2,1} & \dots \\ \dots & 0 & 0 & m_{-1,0} & m_{-1,1} & \dots \\ \dots & 0 & 0 & m_{0,0} & m_{0,1} & \dots \\ \dots & 0 & 0 & m_{1,0} & m_{1,1} & \dots \\ \dots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (4.2.1c)$$

Avec cette définition, le projecteur sur le système total, équivalent à l'opérateur identité, est $P = P_1 + P_2$. Notons qu'on parlera parfois de P_μ comme du projecteur sur un point quelconque du domaine μ plutôt que le projecteur sur le domaine entier, ces deux définitions étant équivalentes. D'autres projecteurs qui reviendront constamment dans les développements sont les projecteurs sur les parties du domaine de l'interface appartenant à chacun des matériaux 1 et 2. On notera $\mathcal{I}_\mu$ le projecteur sur la partie μ de l'interface.

D’après la définition du domaine de l’interface donnée dans la section 4.2.1, le projecteur sur le domaine de l’interface complet est donc défini comme $\mathcal{I} = \mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_2$.

4.2.3 Une seule interface

Le développement détaillé de la méthode SGFM pour les systèmes continus et discrets est fait dans la référence [1]. Cette section présente le développement dans le cas particulier d’un système discret ayant une seule interface. Il s’agit ici de montrer le principe de la méthode SGFM pour un système discret simple. La dérivation dans le cas des structures périodiques en deux ou trois dimensions auxquelles nous nous intéressons sera présentée à la section 5.1 et est très similaire à celle présentée ici.

Notons que, à partir de maintenant et jusqu’à la fin de ce mémoire, nous n’indiquons pas explicitement la dépendance sur l’énergie de la fonction de Green, mais il faut conserver l’idée que les fonctions de Green que nous manipulons sont toujours évaluées à une énergie particulière et que les calculs sont faits, en pratique, pour une série de valeurs discrètes d’énergie dans une plage d’intérêt, chaque calcul à une énergie donnée étant complètement indépendant.

Dans un problème discret qu’on résout dans l’espace réel, les fonctions de Green et l’Hamiltonien sont représentés par des “super-matrices”, qu’on peut voir comme des matrices dont les éléments sont eux-mêmes des matrices, qu’on peut appeler des sous-matrices. Ces dernières sont des matrices carrées de la dimension de la base dans laquelle est exprimé l’Hamiltonien. Donc à une sous-matrice d’une fonction de Green sont associés des indices de positions dans le cristal et à un élément de cette sous-matrice sont associés des indices correspondant aux fonctions de la base. Toutefois, ces considérations servent surtout en pratique lors de la création d’un programme de calcul ; pour comprendre la dérivation des équations de la SGFM dans un cas discret, il suffit de garder en tête que les objets qu’on manipule sont des matrices dont les indices réfèrent à

des points de l'espace. Pour marquer la différence avec un opérateur fonction de Green qu'on notait G , on notera la matrice fonction de Green G et de même pour l'Hamiltonien. Pour alléger le texte, on désignera simplement ces objets comme "la fonction de Green" ou "l'Hamiltonien", sans mentionner explicitement qu'il s'agit de représentations matricielles de ces opérateurs.

Supposons un système composé des matériaux 1 et 2 formant une seule interface de forme quelconque. Nous supposons ici que nous connaissons les projections dans l'espace réel des fonctions de Green G_1 et G_2 des matériaux 1 et 2, des méthodes de calcul de ces fonctions de Green seront présentées aux sections 5.2 et 5.3. On a vu, avec l'équation (4.1.14), qu'en présence d'un potentiel perturbateur, la fonction de Green contient un terme de propagation directe, avec le propagateur du matériau non perturbé, et un terme d'interaction avec le potentiel. Or, dans une hétérostructure, chaque domaine d'un matériau est, pour le domaine adjacent de nature différente, un potentiel perturbateur, la fonction de Green entre deux points d'un même domaine aura donc la même forme que (4.1.14).

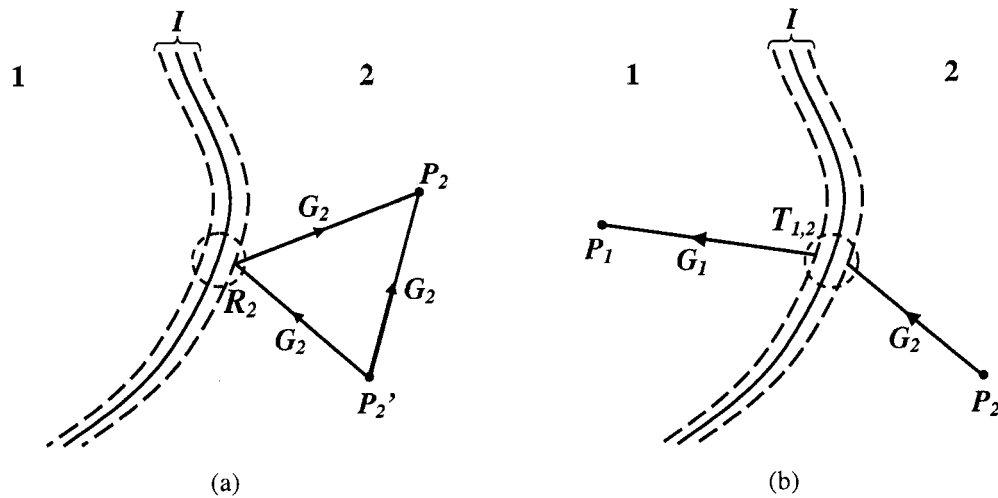


Figure 4.3 – Propagateurs en présence d'une interface. Sont représentés les propagateurs entre des points (a) d'un même côté et (b) de part et d'autre de l'interface.

Si on note G_μ la fonction de Green du matériau μ homogène, en utilisant la notation avec les projecteurs, le propagateur entre deux points du même côté de l'interface s'écrit

$$P_\mu G_S P'_\mu = P_\mu G_\mu P'_\mu + P_\mu G_\mu \mathcal{I} \mathcal{R}_\mu \mathcal{I} G_\mu P'_\mu, \quad (4.2.2)$$

où on a choisi le symbole $\mathcal{R}_\mu$ pour représenter l'interaction du matériau μ avec l'autre matériau, pour indiquer qu'il s'agit d'une réflexion. On appelle d'ailleurs $\mathcal{R}_\mu$ la matrice de réflexion. On a noté G_S la fonction de Green du système total. Puisqu'on suppose un modèle avec interactions à portée finie, l'interaction entre les deux matériaux se limite au domaine de l'interface, $\mathcal{R}_\mu$ n'est donc défini que dans ce domaine. Les projecteurs $\mathcal{I}$ de chaque côté de $\mathcal{R}_\mu$ ne servent qu'à montrer explicitement ce fait et leur présence n'est pas nécessaire puisque la projection sur un domaine est implicite lorsqu'on multiplie par un objet strictement défini dans ce domaine. Le propagateur (4.2.2) est schématisé à la figure 4.3(a) ainsi que le domaine d'interface entre traits discontinus.

Si on note $\mathcal{G} = \mathcal{I} G \mathcal{I}$, la projection sur l'interface d'une quelconque fonction de Green, en projetant sur l'interface (en multipliant par $\mathcal{I}$ par la gauche et par la droite) l'équation 4.2.2, on obtient

$$\mathcal{G}_S = \mathcal{G}_\mu + \mathcal{G}_\mu \mathcal{R}_\mu \mathcal{G}_\mu, \quad (4.2.3)$$

la matrice de réflexion est donc

$$\mathcal{R}_\mu = \mathcal{G}_\mu^{-1} (\mathcal{G}_S - \mathcal{G}_\mu) \mathcal{G}_\mu^{-1}. \quad (4.2.4)$$

Il est important de noter que $\mathcal{G}_\mu^{-1}$ n'est pas la projection sur l'interface de G_μ^{-1} , mais est défini de sorte que $\mathcal{G}_\mu^{-1} \mathcal{G}_\mu = \mathcal{I}_\mu$.

On peut utiliser un raisonnement similaire à l'explication de (4.2.2) pour écrire le propagateur entre deux points situés de part et d'autre de l'interface. Si le point de départ est dans le matériau ν , il comprend une propagation jusqu'à l'interface avec G_ν , une

interaction avec l'interface, qu'on note $\mathcal{T}_{\mu,\nu}$ et qu'on appelle la matrice de transmission, et une propagation dans le matériau μ avec G_μ , ce qui s'écrit

$$P_\mu G_S P'_\nu = P_\mu G_\mu \mathcal{I} \mathcal{T}_{\mu,\nu} \mathcal{I} G_\nu P'_\nu, \quad \nu \neq \mu. \quad (4.2.5)$$

Ce propagateur est schématisé à la figure 4.3(b). En projetant cette équation sur l'interface, on obtient une expression pour la matrice de transmission :

$$\mathcal{T}_{\mu,\nu} = \mathcal{G}_\mu^{-1} \mathcal{G}_S \mathcal{G}_\nu^{-1}. \quad (4.2.6)$$

Notons que $\mathcal{G}_\mu = \mathcal{I} G_\mu \mathcal{I}$ est égal à $\mathcal{I}_\mu G_\mu \mathcal{I}_\mu$, la projection sur la partie μ de l'interface de G_μ , car cette dernière n'est définie que dans le domaine μ .

Si on remplace (4.2.6) et (4.2.4) dans (4.2.5) et (4.2.2), on obtient

$$P_\mu G_S P'_\nu = \begin{cases} P_\mu G_\mu P'_\mu + P_\mu G_\mu \mathcal{G}_\mu^{-1} (\mathcal{G}_S - \mathcal{G}_\mu) \mathcal{G}_\mu^{-1} G_\mu P'_\mu, & \nu = \mu \\ P_\mu G_\mu \mathcal{G}_\mu^{-1} \mathcal{G}_S \mathcal{G}_\nu^{-1} G_\nu P'_\nu, & \nu \neq \mu \end{cases} \quad (4.2.7)$$

La fonction de Green du système total ne dépend donc que des fonctions de Green des constituants du système et de sa propre projection sur le domaine de l'interface. Il s'agit d'un résultat très important de la méthode SGFM puisqu'il signifie que la résolution du problème revient essentiellement à déterminer cette projection sur l'interface, ce que nous allons faire dans les quelques lignes suivantes.

En multipliant par $\mathcal{I}$ par la droite l'équation (4.2.7) dans le cas $\nu = \mu$, on obtient

$$\begin{aligned} P_\mu G_S \mathcal{I}_\mu &= P_\mu G_\mu \mathcal{I}_\mu + P_\mu G_\mu \mathcal{G}_\mu^{-1} (\mathcal{G}_S - \mathcal{G}_\mu) \mathcal{G}_\mu^{-1} G_\mu \mathcal{I}_\mu \\ &= P_\mu G_\mu \mathcal{I}_\mu + P_\mu G_\mu \mathcal{G}_\mu^{-1} (\mathcal{G}_S - \mathcal{G}_\mu) \mathcal{G}_\mu^{-1} \mathcal{G}_\mu, \\ P_\mu G_S \mathcal{I}_\mu &= P_\mu G_\mu \mathcal{I}_\mu + P_\mu G_\mu \mathcal{G}_\mu^{-1} \mathcal{G}_S \mathcal{I}_\mu - P_\mu G_\mu \mathcal{I}_\mu, \end{aligned}$$

$$P_\mu G_S \mathcal{I}_\mu = P_\mu G_\mu \mathcal{G}_\mu^{-1} \mathcal{G}_S \mathcal{I}_\mu, \quad (4.2.8)$$

où on a utilisé le fait que $P_\mu \mathcal{I} = \mathcal{I}_\mu$ et $\mathcal{G}_\mu^{-1} = \mathcal{I}_\mu \mathcal{G}_\mu^{-1} \mathcal{I}_\mu$. Ensuite, en faisant de même avec le cas $\mu \neq \nu$ de (4.2.7), on obtient

$$P_\mu G_S \mathcal{I}_\nu = P_\mu G_\mu \mathcal{G}_\mu^{-1} \mathcal{G}_S \mathcal{I}_\nu, \quad \mu \neq \nu. \quad (4.2.9)$$

Notons que $\mathcal{G}_S$ (ou $\mathcal{G}_S^{-1}$) est défini dans le domaine $\mathcal{I} = \mathcal{I}_\mu + \mathcal{I}_\nu$. Ainsi, en sommant les équations (4.2.8) et (4.2.9) et en multipliant le résultat par $\mathcal{G}_S^{-1}$ par la droite, on obtient

$$P_\mu G_S \mathcal{G}_S^{-1} = P_\mu G_\mu \mathcal{G}_\mu^{-1}. \quad (4.2.10)$$

Cette identité sera utile un peu plus loin.

Si H_S est l'Hamiltonien du système et E est l'énergie, l'équation de la fonction de Green du système s'écrit

$$(E - H_S)(P_1 + P_2)G_S = P_1 + P_2. \quad (4.2.11)$$

où $P_1 + P_2 = P$ est, comme mentionné précédemment, l'opérateur identité pour le cristal. En projetant cette équation sur le domaine de l'interface, on obtient

$$E\mathcal{G}_S - \mathcal{I}H_S P_1 G_S \mathcal{I} - \mathcal{I}H_S P_2 G_S \mathcal{I} = \mathcal{I}. \quad (4.2.12)$$

Maintenant, en multipliant cette équation par $\mathcal{G}_S^{-1}$ par la droite, on obtient

$$E\mathcal{I} - \mathcal{I}H_S P_1 G_S \mathcal{G}_S^{-1} - \mathcal{I}H_S P_2 G_S \mathcal{G}_S^{-1} = \mathcal{G}_S^{-1}. \quad (4.2.13)$$

Finalement, en utilisant l'identité (4.2.10), on obtient

$$\mathcal{G}_S^{-1} = E\mathcal{I} - \mathcal{I}H_S P_1 G_1 \mathcal{G}_1^{-1} - \mathcal{I}H_S P_2 G_2 \mathcal{G}_2^{-1} \quad (4.2.14)$$

qui est la solution à notre problème. En effet, on exprime la projection sur l'interface de la fonction de Green du système en fonction de quantités que l'on connaît, soit l'Hamiltonien du système et les fonctions de Green des constituants. On peut calculer tous les éléments de la fonction de Green du système G_S en utilisant les équations (4.2.7) et (4.2.14). En effet, si on connaît $\mathcal{G}_S$, la première équation de (4.2.7) nous donne les éléments de G_S entre tous les couples de points situés du même côté de l'interface alors la seconde équation de (4.2.7) donne les éléments de G_S entre tous les couples de points situés de part et d'autre de l'interface.

En utilisant le fait que les interactions sont à courte portée, on peut développer l'équation (4.2.14) pour la rendre plus facile à utiliser en pratique. On doit définir pour ce développement les projecteurs sur les couches adjacentes à $\mathcal{I}$, soient $\mathcal{D}_1 = (\mathcal{I}_1 - 1)$, la couche adjacente à $\mathcal{I}_1$ dans le domaine 1, et $\mathcal{D}_2 = (\mathcal{I}_2 + 1)$, la couche adjacente à $\mathcal{I}_2$ dans le domaine 2. Avec $\mathcal{I} = \mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_2$, le second terme de droite de l'équation (4.2.14) s'écrit

$$\mathcal{I}H_S P_1 G_1 \mathcal{G}_1^{-1} = \mathcal{I}_1 H_S P_1 G_1 \mathcal{G}_1^{-1} + \mathcal{I}_2 H_S P_1 G_1 \mathcal{G}_1^{-1}. \quad (4.2.15)$$

Par définition d'une couche principale, H_S est tridiagonal, donc le premier terme de droite de cette équation se réécrit

$$\mathcal{I}_1 H_S (\mathcal{I}_1 + \mathcal{D}_1) G_1 \mathcal{G}_1^{-1} = \mathcal{I}_1 H_S \mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_1 H_S \mathcal{D}_1 G_1 \mathcal{G}_1^{-1} \quad (4.2.16)$$

et le second terme,

$$\mathcal{I}_2 H_S P_1 G_1 \mathcal{G}_1^{-1} = \mathcal{I}_2 H_S \mathcal{I}_1 G_1 \mathcal{G}_1^{-1} = \mathcal{I}_2 H_S \mathcal{I}_1. \quad (4.2.17)$$

(4.2.15) se réécrit donc

$$\mathcal{I}H_S P_1 G_1 \mathcal{G}_1^{-1} = \mathcal{I}H_S \mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_1 H_S \mathcal{D}_1 G_1 \mathcal{G}_1^{-1}. \quad (4.2.18)$$

De même, le troisième terme de (4.2.14) s'écrit

$$\mathcal{I}H_S P_2 G_2 \mathcal{G}_2^{-1} = \mathcal{I}H_S \mathcal{I}_2 + \mathcal{I}_2 H_S \mathcal{D}_2 G_2 \mathcal{G}_2^{-1}. \quad (4.2.19)$$

Finalement, en notant $\mathcal{I}H_S \mathcal{I} = \mathcal{H}_S$, l'équation (4.2.14) se réécrit

$$\mathcal{G}_S^{-1} = E\mathcal{I} - \mathcal{H}_S - \mathcal{I}_1 H_S \mathcal{D}_1 G_1 \mathcal{G}_1^{-1} - \mathcal{I}_2 H_S \mathcal{D}_2 G_2 \mathcal{G}_2^{-1}. \quad (4.2.20)$$

Cette équation définit la projection à l'interface de G_S en fonction de projections de G_1 , G_2 et H_S sur des domaines de une ou deux couches principales seulement. On a ainsi restreint toutes les projections sur des petits domaines finis alors que l'équation (4.2.14) contient des projections sur les domaines P_1 et P_2 qui sont infinis. Finalement, puisque la connaissance de $\mathcal{G}_S$ est suffisante pour obtenir les états propres du système, l'équation (4.2.20) montre que lorsque les interactions sont à courte portée, un calcul restreint au domaine de l'interface et à son domaine adjacent est suffisant pour obtenir le spectre du système.

4.2.4 Deux interfaces couplées

Le développement suivant est fait pour une hétérostructure plane pour des raisons de simplicité (il s'agit d'un traitement en une dimension), mais le formalisme nous sera utile plus tard pour des structures non planes.

Pour une hétérostructure plane à deux interfaces (figure 4.4), c'est-à-dire composée de deux régions 1 et 3 semi-infinies dans la direction perpendiculaire aux interfaces et d'une région 2 de largeur finie, on définit, à partir des projecteurs sur les domaines 1, 2 et 3, les projecteurs sur les domaines externe et interne :

$$P_e = P_1 + P_3, \quad P_i = P_2. \quad (4.2.21)$$

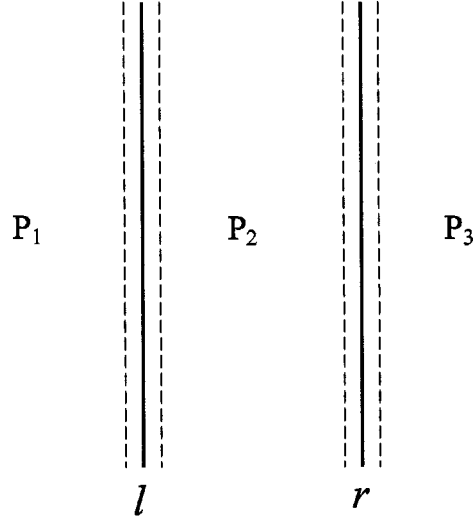


Figure 4.4 – Système plan à deux interfaces

Les projections sur ces deux domaines des fonctions de Green des trois régions sont alors

$$G_i = P_i G_i P'_i = P_2 G_2 P'_2, \quad G_e = P_e G_e P'_e = P_1 G_1 P'_1 + P_3 G_3 P'_3. \quad (4.2.22)$$

On définit ensuite les projecteurs sur les deux domaines d'interfaces :

$$\mathcal{I}_l = l_1 + l_2, \quad \mathcal{I}_r = r_2 + r_3, \quad (4.2.23)$$

où l_μ et r_ν sont les projecteurs sur les domaines appartenant aux régions μ et ν des interfaces l et r . On peut ensuite définir des projecteurs sur les domaines d'interfaces externes et internes :

$$\mathcal{I}_e = l_1 + r_3, \quad \mathcal{I}_i = l_2 + r_2 \quad (4.2.24)$$

et enfin, le projecteur sur tout le domaine des interfaces :

$$\mathcal{I} = l_1 + l_2 + r_2 + r_3. \quad (4.2.25)$$

Puisque le domaine de l'interface entier $\mathcal{I}$ contient quatre couches principales, les matrices de réflexion et de transmission totales seront des super-matrices 4×4 . On utilisera l'ordre des projecteurs de l'équation (4.2.25) pour construire les super-matrices impliquées dans le calcul. La projection sur le domaine de l'interface de l'Hamiltonien du système H_S s'écrit

$$\tilde{\mathcal{H}}_S = \mathcal{I}H_S\mathcal{I} = \begin{bmatrix} \mathcal{I}_l H_S \mathcal{I}_l & 0 \\ 0 & \mathcal{I}_r H_S \mathcal{I}_r \end{bmatrix} \quad (4.2.26a)$$

avec

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_l H_S \mathcal{I}_l &= \begin{bmatrix} l_1(H_1 + \Delta\mathcal{H}_1)l_1 & l_1\Delta\mathcal{H}_X l_2 \\ l_2\Delta\mathcal{H}_X l_1 & l_2(H_2 + \Delta\mathcal{H}_2)l_2 \end{bmatrix}, \\ \mathcal{I}_r H_S \mathcal{I}_r &= \begin{bmatrix} r_2(H_2 + \Delta\mathcal{H}_2)r_2 & r_2\Delta\mathcal{H}_X r_3 \\ r_3\Delta\mathcal{H}_X r_2 & r_3(H_3 + \Delta\mathcal{H}_3)r_3 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (4.2.26b)$$

où $\Delta\mathcal{H}_\mu$ est la perturbation à l'Hamiltonien H_μ due à la présence de l'interface et $\Delta\mathcal{H}_X$ est l'Hamiltonien d'interaction entre les deux côtés d'une interface. On suppose que le nombre de couches principales du domaine interne est plus grand que deux, c'est pourquoi on a posé $\mathcal{I}_l H_S \mathcal{I}_r = \mathcal{I}_r H_S \mathcal{I}_l = 0$.

Les projections des fonctions de Green G_e , G_i ainsi que les définitions de leurs inverses s'écrivent

$$\tilde{G}_e = \begin{bmatrix} \mathcal{G}_{1l} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{G}_{3r} \end{bmatrix}, \quad \tilde{G}_e \cdot \tilde{G}_e^{-1} = \begin{bmatrix} l_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & r_3 \end{bmatrix} = \mathcal{I}_e, \quad (4.2.27)$$

$$\tilde{G}_i = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{G}_{2l} & l_2 G_2 r_2 & 0 \\ 0 & r_2 G_2 l_2 & \mathcal{G}_{2r} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{G}_i \cdot \tilde{G}_i^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & l_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & r_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \mathcal{I}_i, \quad (4.2.28)$$

où l_μ et r_μ sont en fait des matrices identité définies seulement dans leurs domaines respectifs. Avec ces définitions, l'équation qui donne les éléments de la fonction de Green entre les points du domaine interne est alors

$$P_i G_S P'_i = P_2 G_2 P'_2 + P_2 G_2 \tilde{\mathcal{R}}_i G_2 P'_2, \quad (4.2.29)$$

où

$$\tilde{\mathcal{R}}_i = \tilde{G}_i^{-1} (\tilde{G}_S - \tilde{G}_i) \tilde{G}_i^{-1}. \quad (4.2.30)$$

Le propagateur d'un point interne vers point externe s'écrit

$$P_e G_S P'_i = P_e G_e \tilde{\mathcal{T}}_{e,i} G_i P'_i, \quad (4.2.31)$$

où

$$\tilde{\mathcal{T}}_{e,i} = \tilde{G}_e^{-1} \tilde{G}_S \tilde{G}_i^{-1}, \quad (4.2.32)$$

tandis que celui d'un point externe vers un point interne est

$$P_i G_S P'_e = P_i G_i \tilde{\mathcal{T}}_{i,e} G_e P'_e, \quad (4.2.33)$$

où

$$\tilde{\mathcal{T}}_{i,e} = \tilde{G}_i^{-1} \tilde{G}_S \tilde{G}_e^{-1}. \quad (4.2.34)$$

Finalement, le propagateur entre deux points du domaine externe est

$$P_e G_S P'_e = P_e G_e P'_e + P_e G_e \tilde{\mathcal{R}}_e G_e P'_e, \quad (4.2.35)$$

où

$$\tilde{\mathcal{R}}_e = \tilde{G}_e^{-1}(\tilde{G}_S - \tilde{G}_e)\tilde{G}_e^{-1}. \quad (4.2.36)$$

Ainsi, grâce à la définition des domaines interne et externe et des fonctions de Green correspondantes, les équations ont exactement la même forme que pour un système à une seule interface, la solution aura donc aussi la même forme. La projection sur le domaine des interfaces de la fonction de Green du système est alors donnée par

$$\tilde{G}_S^{-1} = E\mathcal{I} - \mathcal{I}H_S P_e G_e \tilde{G}_e^{-1} - \mathcal{I}H_S P_i G_i \tilde{G}_i^{-1} \quad (4.2.37)$$

Comme on a fait dans la section 4.2.3 pour obtenir l'équation (4.2.20), on peut définir les domaines adjacents à $\mathcal{I}_e$ et $\mathcal{I}_i$, soient $\mathcal{D}_e$ et $\mathcal{D}_i$ respectivement, et réécrire (4.2.37) dans une forme plus pratique. Après un développement identique, on obtient une équation de la même forme que (4.2.20), soit

$$\tilde{G}_S^{-1} = E\mathcal{I} - \tilde{\mathcal{H}}_S - \mathcal{I}_e H_S \mathcal{D}_e G_e \tilde{G}_e^{-1} - \mathcal{I}_i H_S \mathcal{D}_i G_i \tilde{G}_i^{-1}. \quad (4.2.38)$$

Ceci termine la présentation des notions théoriques qui seront utilisées dans les nouveaux développements présentés au chapitre suivant. On a vu dans la dernière section de ce chapitre qu'il est possible, par une définition appropriée de projections des fonctions de Green des différents domaines du système, de retrouver la même forme des équations de SGFM pour un système à deux interfaces que pour un système à une seule interface. On verra dans la première section du chapitre suivant qu'il est aussi possible de retrouver cette forme pour des systèmes comportant une infinité d'interfaces si ces derniers sont périodiques.

Chapitre 5

Nouveaux développements théoriques

Ce chapitre présente la partie la plus importante du projet. Il s'agit des développements théoriques à la base de notre méthode de calcul de fonctions de Green de systèmes 1D et 0D. D'abord, la première section présente le formalisme de la méthode SGFM dans le cas d'une structure supra-périodique dans deux ou trois dimensions. La section 5.2 présente ensuite la dérivation des équations servant au calcul de la représentation de la fonction de Green d'un matériau donné dans une base supra-périodique. Cette section présente aussi comment obtenir la forme structurelle de la fonction de Green à partir de la représentation dans une base supra-périodique. La forme structurelle est celle que doit avoir la fonction de Green du domaine externe pour appliquer la méthode SGFM aux structures supra-périodiques. La méthode de calcul de la fonction de Green du domaine interne est ensuite présentée à la section 5.3 et enfin, la méthode de calcul de la fonction de Green du système entier est résumée à la section 5.4.

5.1 SGFM pour une structure supra-périodique dans deux ou trois dimensions

Les développements de cette section sont inspirés d'une dérivation faite dans la référence [1]. Quoique ce que nous présentons soit différent de cette dérivation, les conclusions que nous tirons sont les mêmes. Mentionnons que ces auteurs ne présentent que le début de la démonstration qui mène à ces conclusions. De plus, nous avons dénoté certaines hypothèses injustifiées dans leur dérivation. En effet, des matrices de réflexion sur le domaine de l'interface du système et de transmission à travers ce dernier y sont posées comme diagonales et nous verrons que ces matrices ne peuvent pas être de cette forme. Nous présentons donc ici la dérivation complète qui permet, heureusement, de tirer les mêmes conclusions que ces auteurs sans faire ces hypothèses. Nous expliquons, bien sûr, pourquoi ces dernières sont injustifiées.

Avant de présenter le formalisme de la méthode SGFM pour les structures périodiques, revenons au formalisme pour deux interfaces présenté à la section 4.2.4. On peut écrire le second terme de droite de (4.2.29) comme

$$\begin{aligned} P_2 G_2 \tilde{\mathcal{R}}_i G_2 P'_2 = & G_2(P, g) \mathcal{R}_{gg} G_2(g, P') + G_2(P, g) \mathcal{R}_{gd} G_2(d, P') \\ & + G_2(P, d) \mathcal{R}_{dg} G_2(g, P') + G_2(P, d) \mathcal{R}_{dd} G_2(d, P') \end{aligned} \quad (5.1.1)$$

où g et d sont les positions (ou projecteurs) des interfaces de gauche et de droite respectivement. Les figures 5.1(a) et 5.1(b) illustrent ce que représentent les matrices $\mathcal{R}_{gg}$ et $\mathcal{R}_{gd}$. L'élément $\mathcal{R}_{gg}$ représente la somme infinie de toutes les combinaisons de réflexions commençant et se terminant sur l'interface de gauche alors que $\mathcal{R}_{gd}$ est la somme des combinaisons de réflexions commençant sur l'interface de gauche et se terminant sur celle de droite. On dira que les matrices $\mathcal{R}_{jl}$ sont des matrices de réflexions "totales" sur les interfaces. La figure 5.1(c) illustre tous les termes du propagateur total du point P' à

P , soit les quatre termes de l'équation (5.1.1), auxquels on ajoute la propagation directe de P' à P .

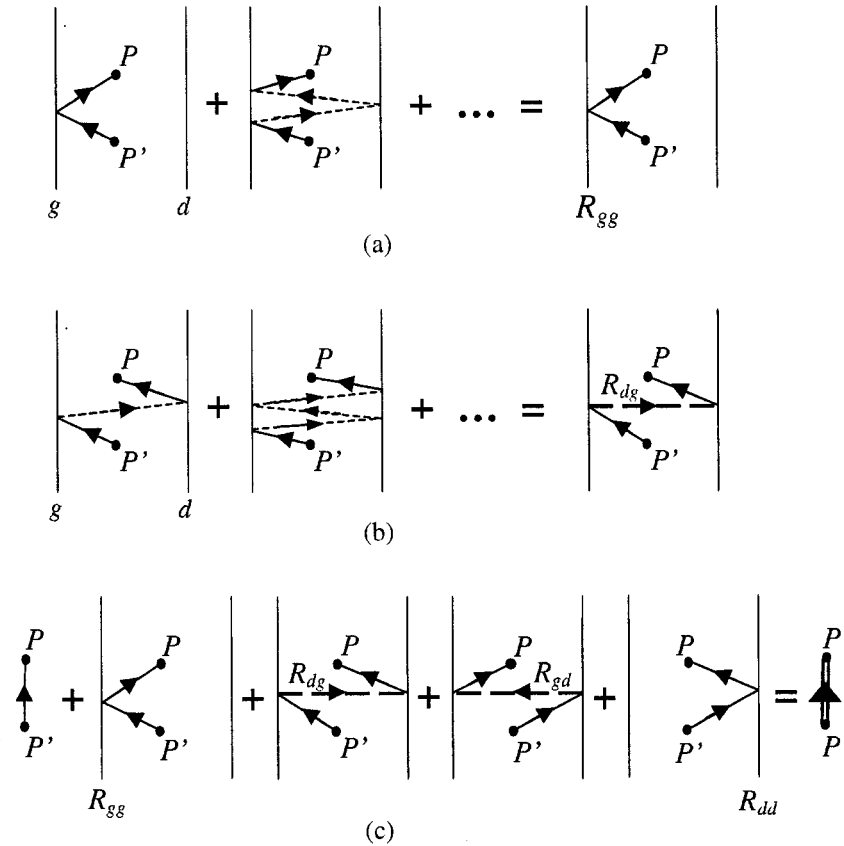


Figure 5.1 – Matrices de réflexions totales. (a) Contributions à un élément diagonal de la matrice de réflexion, (b) contributions à un élément hors diagonal de la matrice de la matrice de réflexion et (c) représentation des termes du propagateur total dans un système plan à deux interfaces

Dans la dérivation qui suit, nous considérons le cas d'une structure supra-périodique dans deux dimensions, mais cette dérivation est tout aussi valide pour une structure supra-périodique dans trois dimensions.

Supposons une structure composée de fils d'un matériau 1 disposés dans un matériau 2 en un réseau périodique dans le plan perpendiculaire aux fils. La figure 5.2 illustre une

partie de cette structure vue de la direction parallèle aux fils. Nous appellerons la région entre les fils le domaine externe et celle à l'intérieur d'un fil un domaine interne. Sur cette figure, le propagateur du système entre deux points P'_e et P_e du domaine externe est la somme de tous les termes représentés par les chemins composés de deux flèches pleines (propagateurs non perturbés) touchant la même interface ou reliées par un seul passage entre deux interfaces (flèches tiretées : réflexions totales associées aux couples d'interfaces différentes) et du terme de propagation directe entre P'_e et P_e .

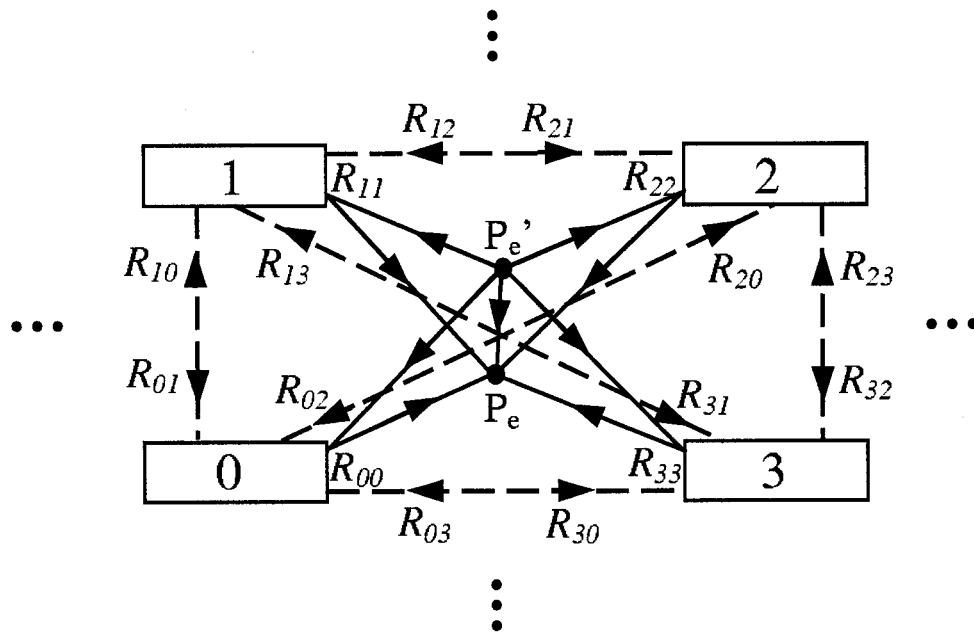


Figure 5.2 – Propagateur dans un réseau supra-périodique. Cette figure montre les termes du propagateur entre deux points du domaine externe d'un réseau supra-périodique dans deux dimensions. Les lignes pleines représentent des propagateurs non perturbés et les lignes discontinues, les réflexions totales associées aux couples d'interfaces différentes.

Pour ce système, on définit le domaine de l'interface comme étant composé de toutes les interfaces créées par les fils. Pour le domaine externe, on peut définir une matrice de réflexion $\tilde{\mathcal{R}}_e$ sur le domaine de l'interface ($\tilde{\mathcal{R}}_e$ est donc de dimension infinie). Les éléments de $\tilde{\mathcal{R}}_e$ sont des matrices de réflexions totales $\mathcal{R}_{jl}^e$ associées à tous les couples d'in-

terfaces possibles. Dans chaque combinaison de réflexions qui compose une réflexion totale, l et j sont les indices des interfaces sur lesquelles ont lieu la première réflexion et la dernière réflexion respectivement.

D'après ces définitions, le propagateur entre deux points externe $\vec{r}$ et $\vec{r}''$ s'écrit

$$G_S(\vec{r}, \vec{r}'') = G_e(\vec{r}, \vec{r}'') + G_e(\vec{r}, \mathcal{I}) \tilde{\mathcal{R}}_e G_e(\mathcal{I}, \vec{r}''). \quad (5.1.2)$$

Puisque le domaine de l'interface est infini et donc que $\tilde{\mathcal{R}}_e$ est une matrice infinie, il est impossible de résoudre le problème directement à partir de cette équation de façon similaire à ce qui a été présenté dans les sections 4.2.3 et 4.2.4. Écrivons plutôt l'équation (5.1.2) en notant le produit matriciel sous forme de sommes :

$$G_S(\vec{r}, \vec{r}'') = G_e(\vec{r}, \vec{r}'') + \sum_{jl} G_e(\vec{r}, \mathcal{I}_j) \mathcal{R}_{jl}^e G_e(\mathcal{I}_l, \vec{r}''). \quad (5.1.3)$$

Dans un modèle discret, $G_e(\vec{r}, \mathcal{I}_j)$ est un vecteur ligne dont chaque composante est le propagateur d'un point de l'interface j vers le point $\vec{r}$.

On peut maintenant simplifier l'expression (5.1.3) en utilisant ce qu'on appelle les formes structurales de la fonction de Green et de la matrice de réflexion. Si on note $\vec{R}_l$ le vecteur position (perpendiculaire aux fils) d'une période, que nous désignerons comme la super-cellule l , la forme structurale de la fonction de Green est définie comme

$$G_{\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} G(\vec{r}, \vec{r}' + \vec{R}_l) = \sum_l e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} G(\vec{r} + \vec{R}_l, \vec{r}'). \quad (5.1.4)$$

et celle de la matrice de réflexion est

$$\mathcal{R}_{e\vec{k}} = \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \mathcal{R}_{0l}^e = \sum_l e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \mathcal{R}_{l0}^e. \quad (5.1.5)$$

Notons que la fonction de Green ainsi que la matrice de réflexion sont invariants par

rapport à une translation d'un vecteur du réseau supra-périodique. C'est de ce fait que découle l'égalité des deux formes de (5.1.4) et (5.1.5).

Dans l'équation (5.1.3), on peut exprimer le vecteur $\vec{r}''$ comme

$$\vec{r}'' = \vec{r}' + \vec{R}_m \quad (5.1.6)$$

où $\vec{r}'$ est situé dans la même super-cellule que $\vec{r}$, super-cellule placée à l'origine, et $\vec{R}_m$ est la position de la super-cellule dans laquelle se trouve $\vec{r}''$. Donc, d'après (5.1.4), en multipliant (5.1.3) par $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$ et en sommant sur l'indice m , on obtient

$$G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') = G_{e\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') + \sum_{jlm} G_e(\vec{r}, \mathcal{I}_j) \mathcal{R}_{jl}^e e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} G_e(\mathcal{I}_l, \vec{r}' + \vec{R}_m), \quad \vec{r}, \vec{r}' \in P_{e0}, \quad (5.1.7)$$

P_{e0} représentant le domaine externe de la super-cellule à l'origine (super-cellule 0). Notons que l'interface $\mathcal{I}_j$ peut s'écrire comme $\mathcal{I}_0 + \vec{R}_j$. Maintenant, en multipliant chaque terme de la somme de (5.1.7) par $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} = 1$, on obtient

$$\begin{aligned} G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') &= G_{e\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') \\ &\quad + \sum_{jlm} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} G_e(\vec{r}, \mathcal{I}_j) \mathcal{R}_{jl}^e e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} G_e(\mathcal{I}_l, \vec{r}' + \vec{R}_m), \\ G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') &= G_{e\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') + \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} G_e(\vec{r}, \mathcal{I}_0 + \vec{R}_j) \sum_l e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_j)} \mathcal{R}_{jl}^e \\ &\quad \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_l)} G_e(\mathcal{I}_0, \vec{r}' + \vec{R}_m - \vec{R}_l), \end{aligned} \quad (5.1.8)$$

où on a utilisé le fait que

$$G_e(\mathcal{I}_0 + \vec{R}_l, \vec{r}' + \vec{R}_m) = G_e(\mathcal{I}_0, \vec{r}' + \vec{R}_m - \vec{R}_l) \quad (5.1.9)$$

puisque le système est invariant sous une translation d'un vecteur $\vec{R}_l$. Pour cette même raison, la somme sur m dans l'équation (5.1.8) ne dépend pas de l'indice l . Or, d'après (5.1.4), cette somme est égale à $G_{e\vec{k}}(\mathcal{I}_0, \vec{r}')$. De même, la somme sur l ne dépend pas de j et cette dernière est égale à $\mathcal{R}_{e\vec{k}}$ d'après (5.1.5). Enfin, la somme sur j est égale à $G_{e\vec{k}}(\vec{r}, \mathcal{I}_0)$ et on obtient

$$G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') = G_{e\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') + G_{e\vec{k}}(\vec{r}, \mathcal{I}_0) \mathcal{R}_{e\vec{k}} G_{e\vec{k}}(\mathcal{I}_0, \vec{r}'), \quad \vec{r}, \vec{r}' \in P_e, \quad (5.1.10)$$

où P_e désigne le domaine externe. Notons que, d'après (5.1.4), les points $\vec{r}$ et $\vec{r} + \vec{R}_j$ sont des points équivalents pour la forme structurale de la fonction de Green. Tous les points non équivalents sont donc situés dans une seule super-cellule. Pour la suite, on dénotera P_{e0} et P_{i0} les projecteurs sur les domaines externe et interne, respectivement, d'une super-cellule. Ainsi, dans la notation avec les projecteurs, l'équation (5.1.10) s'écrit

$$P_{e0} G_{S\vec{k}} P'_{e0} = P_{e0} G_{e\vec{k}} P'_{e0} + P_{e0} G_{e\vec{k}} \mathcal{R}_{e\vec{k}} G_{e\vec{k}} P'_{e0}, \quad (5.1.11)$$

où les $G_{\mu\vec{k}}$ sont des matrices définies dans une seule période (ou super-cellule) du système.

L'équation (5.1.11) a la même forme que (4.2.2), donc, d'après (4.2.4), la forme structurale de la matrice de réflexion s'écrit

$$\mathcal{R}_{e\vec{k}} = \mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1} (\mathcal{G}_{S\vec{k}} - \mathcal{G}_{e\vec{k}}) \mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1}, \quad (5.1.12)$$

où $\mathcal{G}_{\mu\vec{k}} = \mathcal{I}_0 G_{\mu\vec{k}} \mathcal{I}_0$ est la projection de $G_{\mu\vec{k}}$ sur le domaine de l'interface de la super-cellule ($\mathcal{I}_0$ est donc le projecteur sur ce domaine). On peut maintenant réécrire (5.1.11) comme

$$P_{e0} G_{S\vec{k}} P'_{e0} = P_{e0} G_{e\vec{k}} P'_{e0} + P_{e0} G_{e\vec{k}} \mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1} (\mathcal{G}_{S\vec{k}} - \mathcal{G}_{e\vec{k}}) \mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1} G_{e\vec{k}} P'_{e0}. \quad (5.1.13)$$

Les auteurs de la référence [1] obtiennent un résultat similaire à (5.1.11). Toutefois, dans leur dérivation, ils ne considèrent aucune réflexion totale commençant par une réflexion sur une interface et se terminant sur autre. Ce qu'ils font est donc équivalent à poser une matrice de réflexion $\tilde{\mathcal{R}}_e$ (voir (5.1.2)) qui est diagonale. Or nous avons montré au début de cette section que cette matrice n'est pas diagonale. D'ailleurs, si c'était le cas, comme toutes les interfaces sont équivalentes, on ne définirait alors qu'une seule matrice de réflexion totale et on ne pourrait donc pas définir de forme structurelle de la matrice de réflexion. Dans ce cas, on obtiendrait que l'unique matrice de réflexion totale est égale à la partie de droite de l'équation (5.1.12), ce qui n'est pas cohérent comme résultat puisque cette dernière expression dépend d'un vecteur d'onde $\vec{k}$ alors qu'une matrice de réflexion totale ne dépend pas d'un vecteur d'onde.

Considérons maintenant le propagateur d'un point interne vers un point externe. Soit $\vec{r}'$ un point du domaine interne de la super-cellule 0 et $\vec{r} + \vec{R}_l$ un point du domaine externe de la super-cellule l (donc $\vec{r}$ est point du domaine externe de la super-cellule 0). Le propagateur entre ces deux points est donné par

$$G_S(\vec{r} + \vec{R}_l, \vec{r}') = G_e(\vec{r} + \vec{R}_l, \mathcal{I}) \mathcal{T}_{e,i} G_i(\mathcal{I}_0, \vec{r}'), \quad (5.1.14)$$

où $\mathcal{T}_{e,i}$ est un vecteur de transmission du côté interne de l'interface 0 vers le côté externe du domaine de l'interface total ($\mathcal{T}_{e,i}$ est un vecteur colonne infini). Cette équation peut se réécrire

$$G_S(\vec{r} + \vec{R}_l, \vec{r}') = \sum_j G_e(\vec{r} + \vec{R}_l, \mathcal{I}_j) \mathcal{T}_{j0}^{e,i} G_i(\mathcal{I}_0, \vec{r}'), \quad (5.1.15)$$

où $\mathcal{T}_{j0}^{e,i}$ est une matrice de transmission totale commençant par une transmission à travers l'interface 0 et se terminant par une réflexion sur l'interface j (sauf un seul terme de $\mathcal{T}_{00}^{e,i}$ qui ne comporte pas de réflexion sur une autre interface).

On peut mentionner ici que nous appelons "matrice de transmission" et notons $\mathcal{T}$ toute matrice contenue dans un propagateur entre deux points qui ne sont pas tous deux

internes ou tous deux externes, même si cette matrice représente en fait une transmission suivie d'une somme infinie de combinaisons de réflexions. D'autre part, nous utiliserons aussi plus loin l'expression "matrice de réflexion" et noterons $\mathcal{R}$ des matrices contenues dans des propagateurs entre des points de domaines internes disjoints, donc des matrices qui représentent en fait une transmission d'un domaine interne vers le domaine externe suivie d'une somme infini de combinaisons de réflexions et finalement, d'une transmission du domaine externe vers un autre domaine interne.

Maintenant, en multipliant (5.1.15) par $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}$ et en sommant sur l ainsi qu'en multipliant chaque terme par $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} = 1$, on obtient

$$\begin{aligned} G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{jl} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} G_e(\vec{r} + \vec{R}_l, \mathcal{I}_0 + \vec{R}_j) T_{j0}^{e,i} G_i(\mathcal{I}_0, \vec{r}'), \\ G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{jl} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l - \vec{R}_j)} G_e(\vec{r} + \vec{R}_l - \vec{R}_j, \mathcal{I}_0) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} T_{j0}^{e,i} G_i(\mathcal{I}_0, \vec{r}'), \end{aligned}$$

$$G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') = G_{e\vec{k}}(\vec{r}, \mathcal{I}_0) T_{ei\vec{k}} G_i(\mathcal{I}_0, \vec{r}'), \quad \vec{r} \in P_{e0} \text{ et } \vec{r}' \in P_{i0}, \quad (5.1.16)$$

où on a utilisé la définition (5.1.4) de la forme structurale d'une fonction de Green (en notant que la somme sur l ne dépend pas de j en raison de l'invariance de translation du système) et $T_{ei\vec{k}}$ est la forme structurale du vecteur de transmission, donnée par

$$T_{ei\vec{k}} = \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} T_{0j}^{e,i} = \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} T_{j0}^{e,i}. \quad (5.1.17)$$

Dans la notation avec les projecteurs, (5.1.16) s'écrit

$$P_{e0} G_{S\vec{k}} P_{i0} = P_{e0} G_{e\vec{k}} T_{ei\vec{k}} G_i P_{i0}. \quad (5.1.18)$$

Cette équation a la même forme que (4.2.5), donc, d'après (4.2.6),

$$T_{ei\vec{k}} = \mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1} \mathcal{G}_{S\vec{k}} \mathcal{G}_i^{-1} \quad (5.1.19)$$

et on obtient

$$P_{e0}G_{S\vec{k}}P_{i0} = P_{e0}G_{e\vec{k}}\mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1}\mathcal{G}_{S\vec{k}}\mathcal{G}_i^{-1}G_iP_{i0}. \quad (5.1.20)$$

Les auteurs de la référence [1] arrêtent leur dérivation en donnant une équation similaire à (5.1.16), mais encore une fois avec une incohérence puisqu'ils ne considèrent qu'une seule matrice de transmission totale (alors qu'il y en a une infinité), ce qui résulte en une équation de la forme de (5.1.19) avec la partie de gauche définie comme indépendante de $\vec{k}$. Les autres développements de cette section n'ont pas été abordés dans cette référence (ni ailleurs), mais ils sont nécessaires pour compléter la dérivation du SGFM pour les structures supra-périodiques dans deux ou trois dimensions.

Maintenant, revenons à l'équation (5.1.13) et multiplions cette dernière par la droite par le projecteur sur le domaine de l'interface. On obtient alors un résultat similaire à l'équation (4.2.8) dans le cas d'une seule interface, c'est-à-dire

$$P_{e0}G_{S\vec{k}}\mathcal{I}_{e0} = P_{e0}G_{e\vec{k}}\mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1}\mathcal{G}_{S\vec{k}}\mathcal{I}_{e0}. \quad (5.1.21)$$

D'autre part, en multipliant l'équation (5.1.20) par la droite par $\mathcal{I}_0$, on obtient

$$P_{e0}G_{S\vec{k}}\mathcal{I}_{i0} = P_{e0}G_{e\vec{k}}\mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1}\mathcal{G}_{S\vec{k}}\mathcal{I}_{i0}. \quad (5.1.22)$$

$\mathcal{G}_{S\vec{k}}$ (ou $\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1}$) étant défini dans le domaine $\mathcal{I}_0 = \mathcal{I}_{i0} + \mathcal{I}_{e0}$, en sommant (5.1.21) et (5.1.22) et en multipliant le résultat par $\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1}$ par la droite, on obtient l'identité

$$P_{e0}G_{S\vec{k}}\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1} = P_{e0}G_{e\vec{k}}\mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1} \quad (5.1.23)$$

dont nous nous servons pour déterminer $\mathcal{G}_{S\vec{k}}$.

Considérons maintenant les propagateurs de points externes et internes vers des points internes. D'abord, on peut écrire directement le propagateur du domaine externe vers le

domaine interne puisqu'il s'obtient de façon similaire à (5.1.20), celui du domaine interne vers le domaine externe :

$$P_{i0} G_{S\vec{k}} P_{e0} = P_{i0} G_i \mathcal{G}_i^{-1} \mathcal{G}_{S\vec{k}} \mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1} G_{e\vec{k}} P_{e0}. \quad (5.1.24)$$

Pour obtenir le propagateur entre deux points internes, on considère d'abord deux cas distincts pour lesquels la fonction de Green n'a pas la même forme : la propagation entre des points situés dans des super-cellules différentes et celle entre des points d'une même super-cellule.

Soit un point interne $\vec{r}$ situé dans la super-cellule d'indice 0 et un point interne $\vec{r}' + \vec{R}_j$ situé dans la super-cellule j . En notant $\mathcal{I}_j = \mathcal{I}_0 + \vec{R}_j$ l'interface de la super-cellule j , le propagateur entre des points internes de super-cellules différentes s'écrit

$$G_S(\vec{r}, \vec{r}' + \vec{R}_j)_{j \neq 0} = G_i(\vec{r}, \mathcal{I}_0) \mathcal{R}_{0j}^i G_i(\mathcal{I}_j, \vec{r}' + \vec{R}_j). \quad (5.1.25)$$

Quoique $\mathcal{R}_{0j}^i$ représente une transmission de la partie interne de l'interface j vers la partie interne de l'interface 0 (incluant à l'ordre infini toutes les combinaisons de réflexions sur les interfaces en passant dans le domaine externe), on note cette dernière comme une matrice de réflexion totale puisque les points de départ et d'arrivée de cette transmission sont tous deux internes. Dans le cas $j = 0$, la fonction de Green contient un terme de propagation directe dans le domaine interne 0 et un terme de réflexion sur l'interface 0. On écrit alors

$$G_S(\vec{r}, \vec{r}') = G_i(\vec{r}, \vec{r}') + G_i(\vec{r}, \mathcal{I}_0) \mathcal{R}_{00}^i G_i(\mathcal{I}_0, \vec{r}'), \quad (5.1.26)$$

où $\mathcal{R}_{00}^i$ est la matrice de réflexion sur l'interface interne de la super-cellule 0. Notons que l'ensemble des $\mathcal{R}_{0j}^i$ forme un vecteur $\tilde{\mathcal{R}}_i$ infini. La fonction de Green structurelle entre

deux points internes s'écrit donc

$$\begin{aligned}
 G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} G_S(\vec{r}, \vec{r}' + \vec{R}_j) \\
 &= \sum_{j \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} G_S(\vec{r}, \vec{r}' + \vec{R}_j) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0} G_S(\vec{r}, \vec{r}') , \\
 G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{j \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} G_i(\vec{r}, \mathcal{I}_0) \mathcal{R}_{0j}^i G_i(\mathcal{I}_j, \vec{r}' + \vec{R}_j) \\
 &\quad + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0} [G_i(\vec{r}, \vec{r}') + G_i(\vec{r}, \mathcal{I}_0) \mathcal{R}_{00}^i G_i(\mathcal{I}_0, \vec{r}')]
 \end{aligned} \tag{5.1.27}$$

et puisque $\vec{R}_0 = 0$ et $G_i(\mathcal{I}_j, \vec{r}' + \vec{R}_j) = G_i(\mathcal{I}_0, \vec{r}')$, on obtient

$$G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') = G_i(\vec{r}, \vec{r}') + G_i(\vec{r}, \mathcal{I}_0) \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \mathcal{R}_{0j}^i G_i(\mathcal{I}_0, \vec{r}') . \tag{5.1.28}$$

En notant $\mathcal{R}_{i\vec{k}}$ la forme structurale du vecteur de réflexion, cette équation s'écrit

$$G_{S\vec{k}}(\vec{r}, \vec{r}') = G_i(\vec{r}, \vec{r}') + G_i(\vec{r}, \mathcal{I}_0) \mathcal{R}_{i\vec{k}} G_i(\mathcal{I}_0, \vec{r}') , \quad \vec{r}, \vec{r}' \in P_{i0} \tag{5.1.29}$$

ou, dans la notation avec les projecteurs,

$$P_{i0} G_{S\vec{k}} P'_{i0} = P_{i0} G_i P'_{i0} + P_{i0} G_i \mathcal{R}_{i\vec{k}} G_i P'_{i0} . \tag{5.1.30}$$

En projetant cette équation sur l'interface et en isolant la matrice de réflexion on obtient

$$\mathcal{R}_{i\vec{k}} = \mathcal{G}_i^{-1} (\mathcal{G}_{s\vec{k}} - \mathcal{G}_i) \mathcal{G}_i^{-1} \tag{5.1.31}$$

et on peut écrire

$$P_{i0} G_{S\vec{k}} P'_{i0} = P_{i0} G_i P'_{i0} + P_{i0} G_i \mathcal{G}_i^{-1} (\mathcal{G}_{s\vec{k}} - \mathcal{G}_i) \mathcal{G}_i^{-1} G_i P'_{i0} . \tag{5.1.32}$$

Maintenant, comme on a fait pour obtenir (5.1.23), si on multiplie (5.1.24) et (5.1.32) par la droite par $\mathcal{I}_0$, on somme les deux équations résultantes et on multiplie le résultat par la droite par $\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1}$, on trouve

$$P_{i0}G_{S\vec{k}}\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1} = P_{i0}G_i\mathcal{G}_i^{-1}, \quad (5.1.33)$$

l'autre identité qui, avec (5.1.23), nous servira à obtenir l'expression de $\mathcal{G}_{S\vec{k}}$.

Ainsi, si on connaît la fonction de Green G_i du domaine interne, la fonction de Green structurelle $G_{e\vec{k}}$ du domaine externe et la projection sur le domaine de l'interface $\mathcal{G}_{S\vec{k}}$ de la fonction de Green du système $G_{S\vec{k}}$, on peut calculer la fonction de Green entre n'importe quels points du système. Les méthodes de calcul des fonctions de Green des domaines interne et externe seront présentées aux sections 5.2 et 5.3, on suppose donc ici que l'on connaît ces fonctions de Green. Il reste maintenant à obtenir l'expression de $\mathcal{G}_{S\vec{k}}$ en fonction des quantités que l'on connaît, soit G_i , $G_{e\vec{k}}$ et l'hamiltonien du système H_S . On obtiendra cette expression par un développement similaire à celui de la section 4.2.3 dans le cas d'une interface unique, à la différence qu'ici, on doit tenir compte de toutes les interfaces et obtenir une expression de la forme structurelle $\mathcal{G}_{S\vec{k}}$ de la projection de la fonction de Green sur le domaine de l'interface (composé de toutes les interfaces) et non de la forme ordinaire $\mathcal{G}_S$ de cette projection.

La fonction de Green du système est définie par l'équation

$$(E - H_S)(P_e + P_i)G_S = P_e + P_i, \quad (5.1.34)$$

où P_e est le projecteur sur le domaine externe, P_i est celui sur le domaine interne composé de tous les domaines internes disjoints et $P_e + P_i$ est donc l'opérateur identité du système. Avec $\mathcal{I}_l$ le projecteur sur le domaine d'interface de la super-cellule l , en projetant l'équation (5.1.34) par la gauche sur le domaine d'interface de la super-cellule

d'indice 0 et par la droite sur celui de la super-cellule l , on obtient

$$\mathcal{I}_0 \mathcal{I}_l = E \mathcal{I}_0 G_S \mathcal{I}_l - \mathcal{I}_0 H_S P_e G_S \mathcal{I}_l - \mathcal{I}_0 H_S P_i G_S \mathcal{I}_l. \quad (5.1.35)$$

L'hypothèse de départ de la méthode SGFM est que H_S ne possède d'éléments non nuls qu'entre une couche principale et elle-même et entre couches principales adjacentes. Or, dans le cas d'une structure formée de domaines disjoints, comme celle schématisée dans la figure 5.2, donc dans laquelle les interfaces sont des surfaces fermées, $\mathcal{I}_0 H_S$ ne possède d'éléments non nuls qu'avec le domaine $\mathcal{I}_0$ ainsi que les couches principales adjacentes, qui suivent aussi des surfaces fermées, et situées dans la super-cellule 0. Donc, si P_{e0} et P_{i0} sont les projecteurs sur les domaines externe et interne de cette super-cellule, l'équation (5.1.35) peut s'écrire

$$\mathcal{I}_0 \mathcal{I}_l = E \mathcal{I}_0 G_S \mathcal{I}_l - \mathcal{I}_0 H_S P_{e0} G_S \mathcal{I}_l - \mathcal{I}_0 H_S P_{i0} G_S \mathcal{I}_l. \quad (5.1.36)$$

Dans la notation avec les projecteurs, la forme structurelle (5.1.4) d'une fonction de Green s'écrit

$$P_0 G_{\vec{k}} P'_0 = \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} P_0 G P'_j, \quad (5.1.37)$$

où P_j le projecteur sur un certain domaine (par exemple $\mathcal{I}_j$) de la super-cellule j . Notons que, pour que la définition (5.1.37) soit juste, P_j est défini de façon légèrement différente de P_e et P_i , qui sont des projecteurs tels que définis dans la section 4.2.2. Cette différence est que la dimension de la matrice résultante après la projection par P_j est celle d'une seule super-cellule, de sorte que les éléments des matrices $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} P_0 G P'_j$ pour les différents j s'additionnent, alors que, par exemple, après une projection par P_e , la matrice résultante a la dimension du système entier, dans ce cas-ci infini.

Maintenant, puisque les domaines $\mathcal{I}_j$ sont tous disjoints, on a que

$$\mathcal{I}_0 \mathcal{I}_l = \begin{cases} \mathcal{I}_0, & l = 0, \\ 0, & l \neq 0. \end{cases} \quad (5.1.38)$$

Ayant posé $\vec{R}_0 = 0$, en multipliant (5.1.36) par $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}$ et en sommant sur l , on obtient donc, d'après (5.1.37),

$$\mathcal{I}_0 = E\mathcal{I}_0 G_{S\vec{k}} \mathcal{I}_0 - \mathcal{I}_0 H_S P_{e0} G_{S\vec{k}} \mathcal{I}_0 - \mathcal{I}_0 H_S P_{i0} G_{S\vec{k}} \mathcal{I}_0 \quad (5.1.39)$$

et, en multipliant cette équation par la droite par $\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1}$,

$$\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1} = E\mathcal{I}_0 - \mathcal{I}_0 H_S P_{e0} G_{S\vec{k}} \mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1} - \mathcal{I}_0 H_S P_{i0} G_{S\vec{k}} \mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1}. \quad (5.1.40)$$

Dans cette dernière équation, on a laissé tomber le second projecteur $\mathcal{I}_0$ dans les deux derniers termes de droite puisque ce dernier est compris implicitement dans la matrice $\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1}$. Les projecteurs P_{e0} et P_{i0} sont les mêmes que ceux des équations (5.1.13), (5.1.20), (5.1.24) et (5.1.32) puisqu'ils projettent sur les domaines externe et interne d'une seule super-cellule. Donc, en utilisant les identités (5.1.23) et (5.1.33), on obtient finalement

$$\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1} = E\mathcal{I}_0 - \mathcal{I}_0 H_S P_{e0} G_{e\vec{k}} \mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1} - \mathcal{I}_0 H_S P_{i0} G_i \mathcal{G}_i^{-1}, \quad (5.1.41)$$

l'équation recherchée.

Le calcul de la fonction de Green d'une structure supra-périodique dans deux ou trois dimensions, qui contient une infinité d'interfaces, prend ainsi la forme d'un problème à une seule interface, en supposant qu'on puisse calculer les fonctions de Green $G_{e\vec{k}}$ et G_i . Or c'est justement parce que nous disposons d'une méthode efficace de calcul de la fonction de Green structurale $G_{e\vec{k}}$ que nous avons choisi de résoudre le problème

supra-périodique plutôt que le problème non périodique, la méthode de calcul de G_i étant relativement simple comme on le verra à la section 5.3.

Comme on a fait à la section 4.2.3 pour $\mathcal{G}_S^{-1}$, on peut transformer l'équation de $\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1}$ pour la rendre plus facile à utiliser en pratique. Dorénavant, on laissera tomber les indices 0 des projecteurs en assumant qu'ils sont tous associés à une seule super-cellule. Rappelons que le projecteur sur le domaine de l'interface est $\mathcal{I} = \mathcal{I}_i + \mathcal{I}_e$. On définit maintenant $\mathcal{D}_i$ le projecteur sur la couche principale interne adjacente à $\mathcal{I}_i$ et $\mathcal{D}_e$ le projecteur sur la couche principale externe adjacente à $\mathcal{I}_e$. L'équation (5.1.41) a la même forme que l'équation (4.2.14), donc, en associant les domaines interne et externe aux domaines 1 et 2 de la section 4.2.3, le développement qui mène à (4.2.20) est aussi valide ici. On peut ainsi écrire directement la version plus pratique de (5.1.41). En utilisant la notation $\mathcal{I}\mathcal{H}_S\mathcal{I} = \mathcal{H}_S$, on obtient

$$\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1} = E\mathcal{I} - \mathcal{H}_S - \mathcal{I}_e\mathcal{H}_S\mathcal{D}_e\mathcal{G}_{e\vec{k}}^{-1} - \mathcal{I}_i\mathcal{H}_S\mathcal{D}_i\mathcal{G}_{i\vec{k}}^{-1}. \quad (5.1.42)$$

Nous avons dérivé les équations de la méthode SGFM pour les structures supra-périodiques dans deux ou trois dimensions. Il nous manque maintenant, pour pouvoir utiliser ces équations, les méthodes de calcul des fonctions de Green des domaines externe et interne. Ces méthodes sont présentées dans les sections 5.2 et 5.3, respectivement.

5.2 Fonction de Green dans une base supra-périodique

Cette section présente les développements qui mènent à l'équation de la fonction de Green du domaine externe sous la forme appropriée pour appliquer les équations de la section 5.1. Il s'agit donc du calcul de la forme structurelle, c'est-à-dire celle de l'équation (5.1.4), de la fonction de Green d'un matériau homogène infini. La section 5.2.1 présente le formalisme avec lequel on exprime la fonction de Green dans une base dis-

crète associée aux atomes du motif du réseau de Bravais du cristal. Les sections 5.2.2 et 5.2.3 présentent ensuite les développements des équations de fonctions de Green dans des bases supra-périodiques dans une dimension et dans trois dimensions, respectivement. Enfin, la section 5.2.4 montre comment obtenir la forme structurale à partir de ces fonctions de Green.

Dans les prochaines sections, nous utiliserons le terme *maille* pour dénoter une maille primitive du réseau de Bravais du cristal et le terme *motif* pour dénoter le groupe d'atomes associé à un nœud de ce réseau.

5.2.1 Fonction de Green dans une base irréductible

Supposons un modèle dans lequel on utilise des fonctions localisées (ou “orbitales”) orthogonales pour construire la base discrète avec laquelle on exprime la fonction de Green. Pour construire, à partir de ces fonctions, une base de fonctions satisfaisant le théorème de Bloch, on peut poser une somme de Bloch, avec conditions aux frontières de Born-von Karman, pour chaque atome du motif du réseau de Bravais :

$$|\psi_{\mu\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{\mu j}} |\phi_{\mu j}\rangle \quad (5.2.1)$$

où N est le nombre de mailles du cristal et

$$\langle \vec{r} | \phi_{\mu j} \rangle = \phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{r}_{\mu j}) \quad (5.2.2)$$

est une “orbitale” située sur le $j^{\text{ième}}$ site d'atome de type μ du motif. En fait, $\psi_{\mu\vec{k}}$ et ϕ_{μ} sont en général des vecteurs puisqu'on suppose que la base contient plusieurs fonctions, ou types d'orbitales (nous utiliserons le mot “orbitale” par la suite pour dénoter une fonction de la base). Les éléments de matrice d'un opérateur entre deux sommes de Bloch telles (5.2.1) sont donc eux-mêmes des matrices. On peut toutefois simplifier

considérablement le formalisme en regroupant dans un même vecteur les sommes de Bloch associées aux différentes orbitales de tous les atomes du motif. Pour sa simplicité, la notation de Dirac sera utilisée pour désigner ces vecteurs, même s'il ne s'agit pas de vecteurs d'états. Posons d'abord un vecteur ligne contenant les fonctions associées aux atomes de la maille d'indice j :

$$|\phi_j\rangle = \left[|\phi_{1j}\rangle \quad |\phi_{2j}\rangle \quad \dots \quad |\phi_{mj}\rangle \right], \quad (5.2.3)$$

m étant le nombre d'atomes dans le motif. Dans une base à b orbitales par atome, les vecteurs $|\phi_{\mu j}\rangle$ sont eux-mêmes des vecteurs lignes :

$$|\phi_{\mu j}\rangle = \left[|\phi_{1\mu j}\rangle \quad |\phi_{2\mu j}\rangle \quad \dots \quad |\phi_{b\mu j}\rangle \right], \quad (5.2.4)$$

où les $|\phi_{i\mu j}\rangle$ sont les différentes orbitales, centrées sur l'atome μj , qui servent à construire la base de sommes de Bloch. On suppose que les fonctions $|\phi_{i\mu j}\rangle$ sont normalisées et orthogonales, c'est-à-dire que $\langle \phi_{i\mu j} | \phi_{l\nu p} \rangle = \delta_{il} \delta_{\mu\nu} \delta_{jp}$.

En utilisant cette notation, le vecteur qui contient toutes les sommes de Bloch de la base s'écrit alors

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \left[|\phi_{1j}\rangle \quad e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} |\phi_{2j}\rangle \quad \dots \quad e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} |\phi_{mj}\rangle \right], \quad (5.2.5)$$

où $\vec{R}_j$ est la position de la maille j , qui coïncide avec la position de l'atome d'indice $\mu = 1$, et les $\vec{r}_i$ sont les positions des atomes de la maille par rapport à ce dernier.

Maintenant, définissons ce qu'on appellera une matrice de phase comme

$$P(\vec{k}) = \begin{bmatrix} [1] & 0 & \dots & 0 \\ 0 & [e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2}] & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & [e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_m}] \end{bmatrix}. \quad (5.2.6)$$

Cette matrice est une “super-matrice”, c'est-à-dire que ses éléments sont eux-mêmes des matrices de dimension $b \times b$ (b : nombre de fonctions par atome). Si I_b est une matrice identité de dimension $b \times b$, l'élément $[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}]$ est égal à $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} I_b$. Avec la définition (5.2.6), l'expression (5.2.5) peut se réécrire

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} |\phi_j\rangle P(\vec{k}). \quad (5.2.7)$$

La raison pour laquelle on dit que la base représentée par $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ est irréductible est que l'ensemble de fonctions $\{|\phi_{i\mu j}\rangle\}$ avec lequel elle est construite est associé à une seule maille primitive du réseau de Bravais du cristal. On définiera, aux sections 5.2.2 et 5.2.3, des bases à partir d'ensembles de fonctions associées plutôt à des super-cellules, c'est-à-dire à des groupes de mailles primitives, ces bases sont donc réductibles puisqu'elles utilisent plusieurs fois le même ensemble de fonctions.

On peut maintenant exprimer la fonction de Green dans la base (5.2.7) :

$$\langle\psi_{\vec{k}}|G|\psi_{\vec{k}'}\rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} P(\vec{k})^\dagger \langle\phi_l|G|\phi_j\rangle P(\vec{k}), \quad (5.2.8)$$

où $\langle\phi_l|$ est un vecteur colonne de mb éléments qui sont les m vecteurs colonnes $\langle\phi_{\mu l}|$ contenant les b $\langle\phi_{i\mu l}|$. $\langle\phi_l|G|\phi_j\rangle$ est donc une matrice $mb \times mb$ qui contient tous les éléments de G entre toutes les fonctions des mailles l et j . On montre dans l'annexe B que G est diagonal par rapport à $\vec{k}$ et que l'une des deux sommes ajoute simplement un

facteur N , on obtient donc

$$\langle \psi_{\vec{k}} | G | \psi_{\vec{k}'} \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \bar{G}(\vec{k}) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_0)} P(\vec{k})^\dagger \langle \phi_0 | G | \phi_j \rangle P(\vec{k}). \quad (5.2.9)$$

La barre sur le symbole $\bar{G}(\vec{k})$ sert à différencier cette représentation de la fonction de Green de celles que l'on obtiendra dans d'autres bases dans les prochaines sections.

Par exemple si le motif contient deux atomes et qu'on utilise deux orbitales pour chaque atome, la fonction de Green s'écrit, dans cette base,

$$\bar{G}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_0)} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle \phi_{110} | \\ \langle \phi_{210} | \\ \langle \phi_{120} | \\ \langle \phi_{220} | \end{bmatrix} G \begin{bmatrix} | \phi_{11j} \rangle & | \phi_{21j} \rangle & | \phi_{12j} \rangle & | \phi_{22j} \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \end{bmatrix},$$

$$\bar{G}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_0)} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle \phi_{110} | G | \phi_{11j} \rangle & \langle \phi_{110} | G | \phi_{21j} \rangle & \langle \phi_{110} | G | \phi_{12j} \rangle & \langle \phi_{110} | G | \phi_{22j} \rangle \\ \langle \phi_{210} | G | \phi_{11j} \rangle & \langle \phi_{210} | G | \phi_{21j} \rangle & \langle \phi_{210} | G | \phi_{12j} \rangle & \langle \phi_{210} | G | \phi_{22j} \rangle \\ \langle \phi_{120} | G | \phi_{11j} \rangle & \langle \phi_{120} | G | \phi_{21j} \rangle & \langle \phi_{120} | G | \phi_{12j} \rangle & \langle \phi_{120} | G | \phi_{22j} \rangle \\ \langle \phi_{220} | G | \phi_{11j} \rangle & \langle \phi_{220} | G | \phi_{21j} \rangle & \langle \phi_{220} | G | \phi_{12j} \rangle & \langle \phi_{220} | G | \phi_{22j} \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \end{bmatrix},$$

$$\begin{aligned}
\bar{G}(\vec{k}) &= \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_0)} \\
&= \begin{bmatrix} \langle \phi_{110} | G | \phi_{11j} \rangle & \langle \phi_{110} | G | \phi_{21j} \rangle & e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \langle \phi_{110} | G | \phi_{12j} \rangle & e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \langle \phi_{110} | G | \phi_{22j} \rangle \\ \langle \phi_{210} | G | \phi_{11j} \rangle & \langle \phi_{210} | G | \phi_{21j} \rangle & e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \langle \phi_{210} | G | \phi_{12j} \rangle & e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \langle \phi_{210} | G | \phi_{22j} \rangle \\ e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \langle \phi_{120} | G | \phi_{11j} \rangle & e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \langle \phi_{120} | G | \phi_{21j} \rangle & \langle \phi_{120} | G | \phi_{12j} \rangle & \langle \phi_{120} | G | \phi_{22j} \rangle \\ e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \langle \phi_{220} | G | \phi_{11j} \rangle & e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \langle \phi_{220} | G | \phi_{21j} \rangle & \langle \phi_{220} | G | \phi_{12j} \rangle & \langle \phi_{220} | G | \phi_{22j} \rangle \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} \langle \psi_{11} | G | \psi_{11} \rangle & \langle \psi_{11} | G | \psi_{21} \rangle & \langle \psi_{11} | G | \psi_{12} \rangle & \langle \psi_{11} | G | \psi_{22} \rangle \\ \langle \psi_{21} | G | \psi_{11} \rangle & \langle \psi_{21} | G | \psi_{21} \rangle & \langle \psi_{21} | G | \psi_{12} \rangle & \langle \psi_{21} | G | \psi_{22} \rangle \\ \langle \psi_{12} | G | \psi_{11} \rangle & \langle \psi_{12} | G | \psi_{21} \rangle & \langle \psi_{12} | G | \psi_{12} \rangle & \langle \psi_{12} | G | \psi_{22} \rangle \\ \langle \psi_{22} | G | \psi_{11} \rangle & \langle \psi_{22} | G | \psi_{21} \rangle & \langle \psi_{22} | G | \psi_{12} \rangle & \langle \psi_{22} | G | \psi_{22} \rangle \end{bmatrix}, \quad (5.2.10a)
\end{aligned}$$

où

$$|\psi_{i\mu}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\mu j}} |\phi_{i\mu j}\rangle, \quad \vec{r}_{\mu j} = \vec{R}_j + \vec{r}_\mu \quad (5.2.10b)$$

est la $i^{\text{ième}}$ fonction de la base associée à l'atome μ .

Maintenant, revenons à l'équation (5.2.9) et multiplions $\bar{G}(\vec{k})$ à droite par $P(\vec{k})^\dagger$ et à gauche par $e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_0)} P(\vec{k})$ et intégrons la matrice résultante sur une zone de Brillouin :

$$\begin{aligned}
&\int_{ZB} d^3k e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_0)} P(\vec{k}) \bar{G}(\vec{k}) P(\vec{k})^\dagger \\
&= \int_{ZB} d^3k e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_0)} P(\vec{k}) \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_0)} P(\vec{k})^\dagger \langle \phi_0 | G | \phi_j \rangle P(\vec{k}) P(\vec{k})^\dagger.
\end{aligned} \quad (5.2.11)$$

D'après (5.2.6), $P(\vec{k}) P(\vec{k})^\dagger = P(\vec{k})^\dagger P(\vec{k}) = I_{mb}$ (I_{mb} est la matrice identité de dimension

$mb \times mb$), donc, puisque $\langle \phi_0 | G | \phi_j \rangle$ ne dépend pas de $\vec{k}$, (5.2.11) devient

$$\begin{aligned}
 & \int_{ZB} d^3k e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_0)} P(\vec{k}) \bar{G}(\vec{k}) P(\vec{k})^\dagger \\
 &= \sum_{j=1}^N \langle \phi_0 | G | \phi_j \rangle \int_{ZB} d^3k e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_l)} \\
 &= \sum_{j=1}^N \langle \phi_0 | G | \phi_j \rangle \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \delta_{jl} \\
 &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \langle \phi_0 | G | \phi_l \rangle
 \end{aligned} \tag{5.2.12}$$

Ω étant le volume d'une maille primitive du réseau de Bravais. Ainsi, on obtient la matrice de G entre deux mailles du cristal à partir de la représentation de la fonction de Green dans la base irréductible par

$$\langle \phi_0 | G | \phi_l \rangle = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d^3k e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_0)} P(\vec{k}) \bar{G}(\vec{k}) P(\vec{k})^\dagger, \tag{5.2.13}$$

ce qui est tout simplement la transformée de Fourier de la matrice $\bar{G}(\vec{k})$. Notons que la présence des matrices de phase est nécessaire pour pouvoir exprimer de façon compacte la transformée de Fourier de cette matrice. En effet, puisque les fonctions localisées utilisées pour construire la base sont centrées sur des sites différents à l'intérieur d'une maille primitive, les éléments de $\bar{G}(\vec{k})$ n'ont pas tous la même phase, comme on peut le voir à l'équation (5.2.10a).

5.2.2 Supra-périodicité dans une dimension

Supposons une couche contenant un nombre entier de fois le motif du réseau de Bravais du cristal et qu'on appellera une "couche élémentaire". Définissons maintenant une nouvelle cellule périodique, qu'on nommera "super-cellule" unidimensionnelle (1D), composée de n couches élémentaires, n étant tel que le cristal soit invariant sous une

translation de cette super-cellule. Chaque couche élémentaire est un réseau 2D dont la

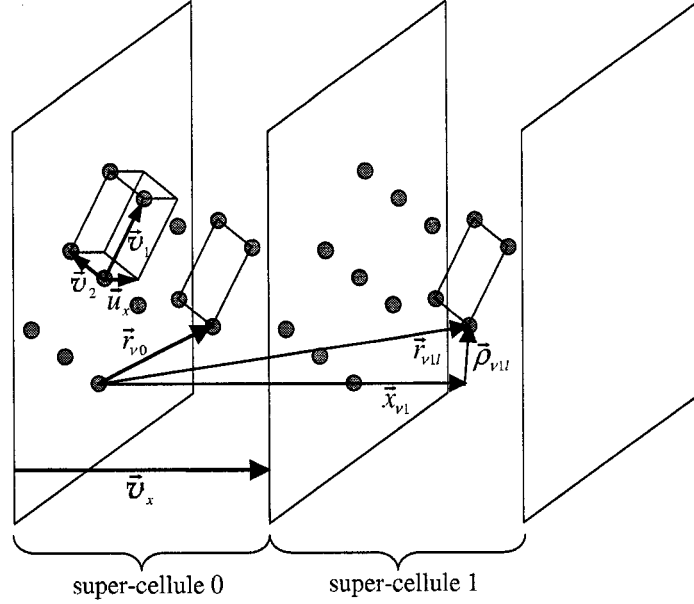


Figure 5.3 – Vecteurs d’un réseau supra-périodique dans une dimension. $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ et $\vec{u}_x$ définissent la maille élémentaire, $\vec{v}_x$ défini la super-cellule 1D et $\vec{r}_{\nu 1l} = \vec{x}_{\nu 1l} + \vec{\rho}_{\nu 1l}$ est le vecteur position d’une maille élémentaire du réseau supra-périodique dans une dimension.

maille primitive, que nous appellerons “maille élémentaire”, est définie par deux vecteurs $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ parallèles au plan de la couche, disons le plan yz , et par un vecteur $\vec{u}_x$ perpendiculaire à ce plan (figure 5.3). La maille élémentaire a le même volume que la maille primitive du réseau de Bravais.

On définit maintenant une somme de Bloch distincte pour chaque couche élémentaire de cette super-cellule, l’ensemble de ces n sommes de Bloch forme alors une nouvelle base de fonctions dans laquelle on peut exprimer un opérateur associé au cristal. On veut déterminer ici l’expression de la fonction de Green du cristal dans cette nouvelle base, mais en fonction de la représentation de la fonction de Green dans la base irréductible définie à la section 5.2.1. La figure 5.4 représente, en une dimension, une chaîne de couches élémentaires regroupées par super-cellules et les fonctions associées à chacune

d'elles. Les fonctions associées aux n couches d'une super-cellule seront dénotées par $\alpha_{\mu j}$ où μ est l'indice d'une couche élémentaire à l'intérieur d'une super-cellule et j , l'indice de la super-cellule. Dorénavant, sauf spécification autre, le mot "couche" sera utilisé pour désigner une couche élémentaire.

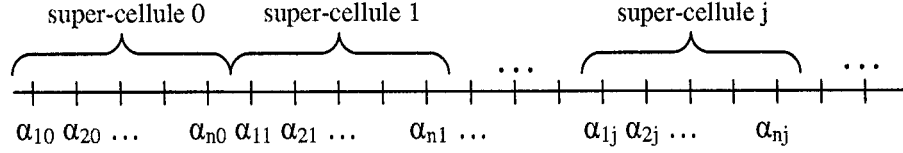


Figure 5.4 – Super-cellules et fonctions de la base supra-périodique dans une dimension

Les fonctions $\alpha_{\mu j}$ sont des sommes de Bloch bidimensionnelles (2D) construites avec des vecteurs dont les éléments sont les orbitales centrées sur les différents atomes du motif du réseau de Bravais du cristal, vecteurs que l'on écrit

$$|\phi_{\mu j l}\rangle = \begin{bmatrix} |\phi_{1\mu j l}\rangle & |\phi_{2\mu j l}\rangle & \dots & |\phi_{m\mu j l}\rangle \end{bmatrix}, \quad (5.2.14)$$

où l est l'indice d'une maille élémentaire à l'intérieur de la couche μ de la super-cellule j et m est le nombre d'atomes dans le motif. Les $|\phi_{\nu\mu j l}\rangle$ sont en fait les vecteurs $|\phi_{\gamma j}\rangle$ de (5.2.3), mais notés de manière à refléter la symétrie de la super-cellule, c'est-à-dire que l'unique indice j qui représentait une maille primitive est maintenant remplacé par les indices $\mu j l$ d'une maille élémentaire.

Afin de construire les sommes de Bloch $\alpha_{\mu j}$, on définit une matrice de phase dans le plan parallèle aux couches, c'est-à-dire le plan yz :

$$P_{yz}(\vec{\kappa}) = \begin{bmatrix} [1] & 0 & \dots & 0 \\ 0 & [e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{\rho}_2}] & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & [e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{\rho}_m}] \end{bmatrix}, \quad (5.2.15)$$

où $\vec{\kappa}$ et les $\vec{\rho}_i$ sont les composantes dans le plan yz du vecteur d'onde et des vecteurs position des atomes du motif par rapport à l'atome d'indice 1. Comme pour la matrice (5.2.6), les éléments de (5.2.15) sont des matrices diagonales de la dimension de la base associée à chaque atome (b dans la section 5.2.1). On peut maintenant définir les sommes de Bloch pour chaque couche :

$$|\alpha_{\mu j \vec{\kappa}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{yz}}} \sum_{l=1}^{N_{yz}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{\rho}_{\mu l}} |\phi_{\mu j l}\rangle P_{yz}(\vec{\kappa}), \quad (5.2.16)$$

N_{yz} étant le nombre de mailles élémentaires de la couche et $\vec{\rho}_{\mu l}$ le vecteur position de l'atome 1 du motif de la maille élémentaire l de la couche μ .

On définit ensuite une matrice de phase dans la direction de supra-périodicité x :

$$P_x(\chi) = \begin{bmatrix} [1] & 0 & \dots & 0 \\ 0 & [e^{i\chi x_2}] & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & [e^{i\chi x_m}] \end{bmatrix}, \quad (5.2.17)$$

où χ et les x_i sont les composantes dans la direction x du vecteur d'onde et des vecteurs position des atomes du motif, respectivement. On construit maintenant une somme de Bloch dans la direction x pour chaque couche μ à l'intérieur de la super-cellule en utilisant les fonctions $|\alpha_{\mu j \vec{\kappa}}\rangle$:

$$|\psi_{\mu \vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_x/n}} \sum_{j=1}^{N_x/n} e^{i\chi x_{\mu j}} |\alpha_{\mu j \vec{\kappa}}\rangle P_x(\chi), \quad \vec{k} = \chi \hat{x} + \vec{\kappa}, \quad (5.2.18)$$

N_x étant le nombre de couches dans le cristal (n : nombre de couches dans la super-cellule) et $x_{\mu j}$ la position de la couche d'indice μ de la $j^{\text{ième}}$ super-cellule. L'ensemble $\{|\psi_{\mu \vec{k}}\rangle\}$ pour $\mu = 1, \dots, n$ est la nouvelle base satisfaisant le théorème de Bloch pour la supra-périodicité.

On veut maintenant obtenir l'expression de G dans cette nouvelle base en fonction de la représentation de G dans la base irréductible (5.2.7), $\bar{G}(\vec{k})$. On obtiendra cette expression en remplaçant, dans l'élément de matrice de G dans la base (5.2.18), l'élément de G entre les orbitales $|\phi_{\mu jl}\rangle$ par l'expression (5.2.13), la transformée de Fourier de $\bar{G}(\vec{k})$.

D'abord, l'élément de matrice de G dans la base (5.2.18), sachant, d'après l'annexe B, que G est diagonal par rapport à $\vec{k}$, s'écrit

$$G_{\mu\nu}(\vec{k}) = \langle \psi_{\mu\vec{k}} | G | \psi_{\nu\vec{k}} \rangle = \frac{n}{N_x} \sum_{j=1}^{N_x/n} \sum_{l=1}^{N_x/n} e^{i\chi(x_{\nu j} - x_{\mu l})} P_x(\chi)^\dagger \langle \alpha_{\mu 0\vec{k}} | G | \alpha_{\nu j\vec{k}} \rangle P_x(\chi),$$

qu'on peut réécrire (annexe B)

$$G_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^{N_x/n} e^{i\chi(x_{\nu j} - x_{\mu 0})} P_x(\chi)^\dagger \langle \alpha_{\mu 0\vec{k}} | G | \alpha_{\nu j\vec{k}} \rangle P_x(\chi). \quad (5.2.19)$$

D'après l'équation (5.2.16), l'élément de matrice de G entre deux sommes de Bloch 2D est

$$\langle \alpha_{\mu 0\vec{k}} | G | \alpha_{\nu j\vec{k}} \rangle = \frac{1}{N_{yz}} \sum_l \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho}_{\nu l} - \vec{\rho}_{\mu m})} P_{yz}(\vec{k})^\dagger \langle \phi_{\mu 0m} | G | \phi_{\nu jl} \rangle P_{yz}(\vec{k})$$

qui se réécrit (annexe B)

$$\langle \alpha_{\mu 0\vec{k}} | G | \alpha_{\nu j\vec{k}} \rangle = \sum_l e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho}_{\nu l} - \vec{\rho}_{\mu 0})} P_{yz}(\vec{k})^\dagger \langle \phi_{\mu 00} | G | \phi_{\nu jl} \rangle P_{yz}(\vec{k}). \quad (5.2.20)$$

L'élément $\langle \phi_{\mu 00} | G | \phi_{\nu jl} \rangle$ est donné, dans une notation différente, par l'équation (5.2.13).

En faisant la substitution, (5.2.20) devient

$$\langle \alpha_{\mu 0\vec{k}} | G | \alpha_{\nu j\vec{k}} \rangle = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_l e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho}_{\nu l} - \vec{\rho}_{\mu 0})} P_{yz}(\vec{k})^\dagger \left(\int_{ZB} d^3k' e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_{\nu jl} - \vec{r}_{\mu 00})} P(\vec{k}') \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k}')^\dagger \right) P_{yz}(\vec{k}) \quad (5.2.21)$$

où $\bar{G}(\vec{k}')$ est la fonction de Green dans la base irréductible (5.2.7) et $\vec{r}_{\nu jl} = \chi_{\nu j} \hat{x} + \vec{\rho}_{\nu jl}$. Notons que le vecteur d'onde d'intégration $\vec{k}'$ et le vecteur d'onde de la fonction de Green dans la base supra-périodique $\vec{k}$ sont complètement indépendants. En substituant (5.2.21) dans (5.2.19), on obtient

$$G_{\mu\nu}(\vec{k}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{j,l} e^{i\chi(x_{\nu j} - x_{\mu 0})} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho}_{\nu l} - \vec{\rho}_{\mu 0})} P_x(\chi)^\dagger P_{yz}(\vec{k})^\dagger \left(\int_{ZB} d^3 k' e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_{\nu jl} - \vec{r}_{\mu 00})} P(\vec{k}') \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k}')^\dagger \right) P_{yz}(\vec{k}) P_x(\chi). \quad (5.2.22)$$

Puisque les matrices de phase sont diagonales,

$$P_{yz}(\vec{k}) P_x(\chi) = P_x(\chi) P_{yz}(\vec{k}) = P(\vec{k}) \quad (5.2.23)$$

et avec

$$\chi(x_{\nu j} - x_{\mu 0}) + \vec{k} \cdot (\vec{\rho}_{\nu l} - \vec{\rho}_{\mu 0}) = \vec{k}' \cdot (\vec{r}_{\nu jl} - \vec{r}_{\mu 00}), \quad (5.2.24)$$

l'expression (5.2.22) s'écrit

$$G_{\mu\nu}(\vec{k}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{j,l} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{\nu jl} - \vec{r}_{\mu 00})} P(\vec{k})^\dagger \left(\int_{ZB} d^3 k' e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_{\nu jl} - \vec{r}_{\mu 00})} P(\vec{k}') \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k}')^\dagger \right) P(\vec{k}). \quad (5.2.25)$$

Notons aussi que $P(\vec{k})^\dagger = P(-\vec{k})$, on obtient alors, en changeant l'ordre de sommation et d'intégration et en regroupant les matrices et les facteurs de phase,

$$G_{\mu\nu}(\chi, \vec{k}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d^3 k' P(\vec{k} - \vec{k}')^\dagger \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k} - \vec{k}') \sum_{j=1}^{N_x} \sum_{l=1}^{N_{yz}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{r}_{\nu jl} - \vec{r}_{\mu 0})}. \quad (5.2.26)$$

Maintenant, si on note $\vec{v}_x = n\vec{u}_x$ (voir la figure 5.3) le vecteur définissant la super-

cellule dans la direction x , le vecteur position d'une maille élémentaire l à l'intérieur de la couche ν de la super-cellule j s'écrit

$$\begin{aligned}\vec{r}_{\nu jl} &= \vec{r}_{\nu 0} + j\vec{v}_x + \rho_{\nu l} \\ &= \vec{r}_{\nu 0} + j\vec{v}_x + s\vec{v}_1 + t\vec{v}_2 \\ &= \vec{r}_{\nu 0} + \vec{r}_{jst} = \vec{r}_{\nu jst}\end{aligned}\tag{5.2.27}$$

où $\vec{r}_{\nu 0}$ est le vecteur position, par rapport à l'origine de la super-cellule d'une maille élémentaire de la couche ν (figure 5.3). L'indice l de la maille élémentaire est remplacé par les entiers s et t , les composantes selon $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ de $\rho_{\nu l}$. De plus, si N_1 et N_2 sont les nombres de mailles élémentaires d'une couche dans les directions de $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ respectivement ($N_1 N_2 = N_{yz}$), la somme de (5.2.26) s'écrit

$$S = e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_{\nu 0}-\vec{r}_{\mu 0})} \sum_{j=1}^{N_x} \sum_{s=1}^{N_1} \sum_{t=1}^{N_2} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_{jst}}.\tag{5.2.28}$$

Maintenant, puisque $\vec{r}_{\nu 0}$ est le vecteur position d'une maille arbitraire, plutôt que de choisir, comme bornes de sommation, $j = 1, \dots, N_x$ par exemple, on peut prendre $j = -N_x/2, \dots, (N_x/2 - 1)$ et de même pour s et t . Ensuite, si on prend N_x, N_1 et N_2 comme étant infinis, S devient

$$S = e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_{\nu 0}-\vec{r}_{\mu 0})} \sum_{j,s,t=-\infty}^{\infty} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_{jst}}.\tag{5.2.29}$$

D'après l'annexe C, la somme de S est un réseau de deltas de Dirac dont les points sont les vecteurs $(\vec{k} - \vec{k}')$ éléments du réseau réciproque associé à la cellule définie par $\vec{v}_1, \vec{v}_2$ et $\vec{v}_x$ et que nous appellerons la super-cellule 3D. Si $\vec{K}_1, \vec{K}_2$ et $\vec{K}_3$ sont les vecteurs

de base de ce réseau réciproque, d'après (C.4), on obtient

$$S = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{SC}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_{\nu 0}-\vec{r}_{\mu 0})} \sum_{p,q,r=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{K}_{pqr}), \quad \vec{K}_{pqr} = p\vec{K}_1 + q\vec{K}_2 + r\vec{K}_3, \quad (5.2.30)$$

où Ω_{SC} est le volume de la super-cellule 3D.

Maintenant, en substituant S dans l'équation 5.2.26, on obtient

$$G_{\mu\nu}(\vec{k}) = \frac{\Omega}{\Omega_{SC}} \int_{ZB} d^3k' e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_{\nu}-\vec{r}_{\mu})} P(\vec{k}-\vec{k}')^\dagger \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k}-\vec{k}') \sum_{p,q,r=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{K}_{pqr}), \quad (5.2.31)$$

où $\vec{r}_{\nu 0}$ a été noté simplement $\vec{r}_{\nu}$. La super-cellule 3D est composée d'exactly n mailles élémentaires. Puisqu'une maille élémentaire a le même volume que la maille primitive du réseau de Bravais, on a donc que $\Omega_{SC} = n\Omega$. Finalement, l'élément de la fonction de Green entre les couches μ et ν de la super-cellule s'écrit

$$G_{\mu\nu}(\vec{k}) = \frac{1}{n} \int_{ZB} d^3k' e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_{\nu}-\vec{r}_{\mu})} P(\vec{k}-\vec{k}')^\dagger \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k}-\vec{k}') \sum_{p,q,r=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{K}_{pqr}) \quad (5.2.32)$$

ou

$$G_{\mu\nu}(\vec{k}) = \frac{1}{n} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_{\nu}-\vec{r}_{\mu})} P(\vec{k})^\dagger \left(\int_{ZB} d^3k' e^{-i\vec{k}'\cdot(\vec{r}_{\nu}-\vec{r}_{\mu})} P(\vec{k}') \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k}')^\dagger \sum_{p,q,r=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{K}_{pqr}) \right) P(\vec{k}). \quad (5.2.33)$$

La somme de deltas de Dirac dans (5.2.32) et (5.2.33) décrit le réseau réciproque de la super-cellule, mais centré sur le vecteur d'onde $\vec{k}$. Pour la suite on utilisera l'acronyme

RR-SC-k pour dénoter ce réseau réciproque. Donc l'équation (5.2.33) indique que la fonction de Green dans la base supra-périodique, entre les couches μ et ν et fonction de $\vec{k}$, est la transformée de Fourier de la fonction de Green dans la base irréductible, multipliée par le RR-SC-k. Puisque l'intégrale d'une fonction multipliée par un delta de Dirac est cette fonction évaluée à l'emplacement du delta, il s'agit simplement de la somme de $\bar{G}(\vec{k}')$, multiplié par les matrices et le facteur de phase, sur les points du RR-SC-k situés à l'intérieur d'une zone de Brillouin associée au réseau de Bravais du cristal. Si on note $\vec{K}$ un vecteur du réseau réciproque de la super-cellule 3D, le vecteur d'intégration $\vec{k}'$ prend alors les valeurs $\vec{k} + \vec{K}$ situées dans une zone de Brillouin et (5.2.32) se réécrit ("tq" signifie "tel que")

$$G_{\mu\nu}(\vec{k}) = \frac{1}{n} \sum_{\substack{\vec{K} \\ tq (\vec{k} + \vec{K}) \in BZ}} W_{\vec{k} + \vec{K}} e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{r}_\nu - \vec{r}_\mu)} P(\vec{K}) \bar{G}(\vec{k} + \vec{K}) P(\vec{K})^\dagger \quad (5.2.34)$$

où $W_{\vec{k} + \vec{K}}$ est le poids associé au vecteur $\vec{k} + \vec{K}$ et est inférieur à 1 lorsque ce vecteur est sur la frontière de la zone de Brillouin car le point qu'il désigne appartient à plusieurs zones, mais l'intégrale (5.2.33) se fait sur une seule zone. Par exemple, si $\vec{k} + \vec{K}$ est situé sur un seul des plans définissant la frontière, $W_{\vec{k} + \vec{K}} = 1/2$ et s'il est situé sur l'intersection de plusieurs plans, il sera alors inférieur à $1/2$ et égal à la fraction du point en question appartenant à une zone de Brillouin. Remarquons toutefois que lorsqu'un delta est sur point de la frontière, il y a toujours d'autres deltas situés sur des points de la frontière équivalents à ce dernier de sorte que la somme de tous leurs poids soit égale à 1 et de manière à ce que la somme (5.2.34) se fasse toujours, pour une super-cellule de n couches élémentaires, sur n points de poids 1 au total. La raison de cela est que le volume de la super-cellule 3D est exactement n fois celui de la maille primitive du réseau de Bravais du cristal et donc la zone de Brillouin de ce dernier contient exactement n zones de Brillouin associées à la super-cellule 3D. Cela nous assure de plus que la densité d'états totale, c'est-à-dire intégrée sur le vecteur d'onde, est conservée.

Un nom qui décrit bien la transformation (5.2.34) est celui de transformée de Fourier “partielle”. En effet, contrairement à une transformée de Fourier ordinaire qui sert à passer de l’espace réciproque à l’espace réel, cette transformation, en passant d’une base associée à une maille primitive du réseau de Bravais vers une base associée à une super-cellule, introduit une plus grande dépendance sur l’espace réel, c’est-à-dire la dépendance sur les couches de la super-cellule, tout en conservant une dépendance sur l’espace réciproque, par le vecteur d’onde $\vec{k}$, dont les valeurs possibles sont situées à l’intérieur de la zone de Brillouin associée à la super-cellule 3D. Il est clair que la dimension de cette dernière dans la direction de supra-périodicité (disons x) diminue lorsque la taille de la cellule augmente, jusqu’à ce que la zone de Brillouin devienne simplement bidimensionnelle dans le plan des couches lorsque la super-cellule contient un très grand nombre de ces dernières. Le réseau réciproque est alors continu dans la direction x et (5.2.34) est alors une transformée de Fourier “complète” dans cette direction.

Les figures 5.5 et 5.6 montrent les mailles ainsi que les zones de Brillouin originale et finale pour une transformation vers une base supra-périodique dans la direction $[100]$ (de la maille cubique) de la fonction de Green d’un réseau cubique-à-faces-centrées (CFC). Si on pose une super-cellule 1D dans cette direction de la structure CFC, la super-cellule 3D résultante est tétragonale et ses vecteurs de base dans le plan yz sont deux vecteurs perpendiculaires tournés de 45° par rapport aux directions y et z indiquées sur les figures 5.5 et 5.6.

L’équation (5.2.34) s’explique en fait de façon assez simple : en sommant la fonction de Green sur le réseau réciproque de la super-cellule tout en annulant la différence de phase entre les points, c’est-à-dire en multipliant $\bar{G}(\vec{k} + \vec{K})$ par les matrices et le facteur de phase, on fait en sorte que ces points de l’espace réciproque deviennent des points équivalents pour la fonction résultante. En effet, en ajoutant un certain vecteur du réseau réciproque de la super-cellule $\vec{K}$ au vecteur d’onde $\vec{k}$, la fonction de Green résultante est exactement la même puisque les points de sommation ne changent pas.

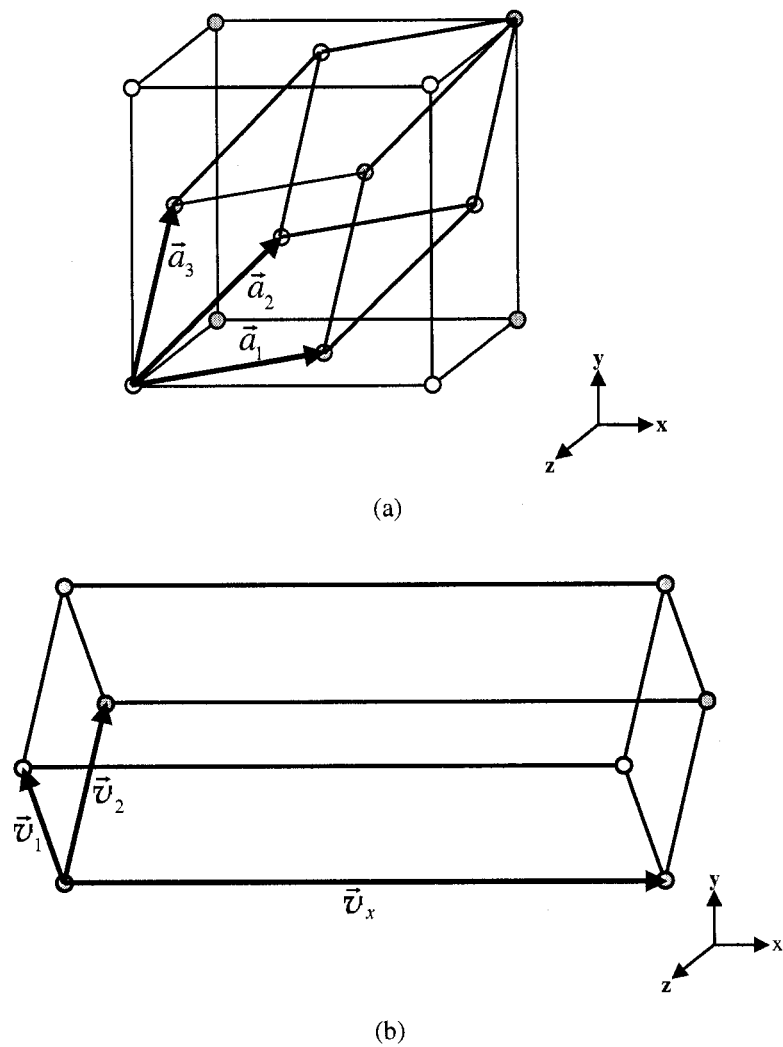


Figure 5.5 – Mailles CFC et tétragonale. (a) maille primitive du réseau CFC et (b) supercellule 3D à laquelle est associée la base supra-périodique 1D dans la direction $[100]$ (de la maille cubique)

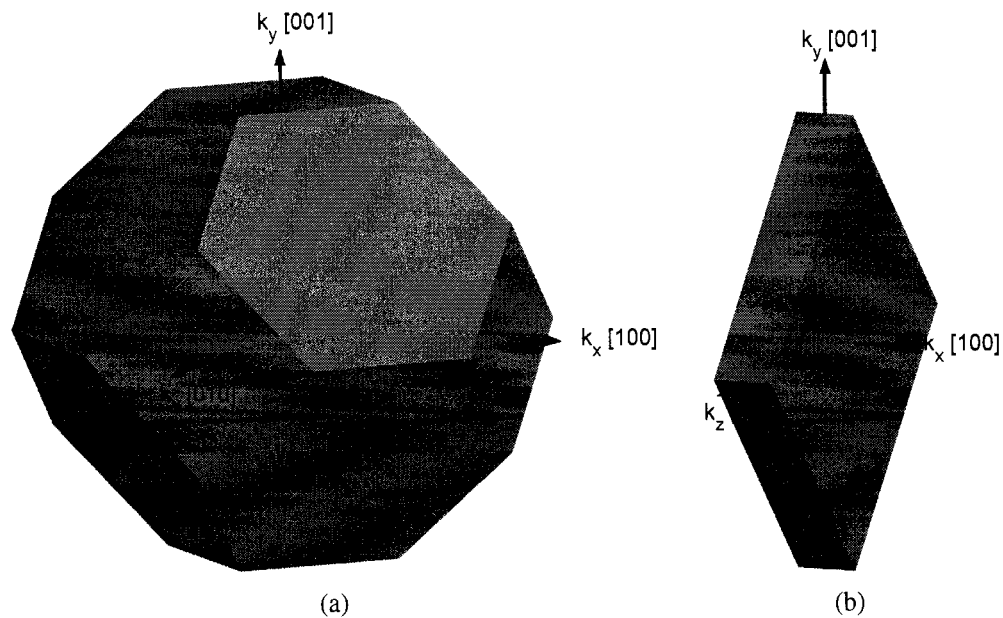


Figure 5.6 – Zones de Brillouin des réseaux CFC et tétragonal. Zones de Brillouin (a) du réseau CFC et (b) du réseau supra-périodique tétragonal auquel est associée la base supra-périodique 1D dans la direction $[100]$ (les directions sont en fonction des vecteurs de la maille cubique)

On a montré dans cette section, avec une super-cellule 1D, le principe de la transformation de la fonction de Green dans la base irréductible pour obtenir la fonction de Green dans une base supra-périodique. Toutefois, les cas qui nous seront utiles en pratique sont ceux des super-cellules 2D et 3D car la méthode décrite à la section 5.1 s'applique aux structures supra-périodiques dans deux ou trois dimensions. La section suivante présente le développement général pour une supra-périodicité dans trois dimensions, qui inclut en fait les trois types de supra-périodicité. Ce développement est très similaire à ce que nous venons de présenter puisque, comme on a pu le constater, le développement général est en trois dimensions même pour une super-cellule 1D.

5.2.3 Supra-périodicité dans trois dimensions

On fait ici le développement général pour une supra-périodicité dans trois dimensions et on verra que les cas unidimensionnel et bidimensionnel sont des cas particuliers du cas tridimensionnel (3D).

Supposons une super-cellule 3D définie par les vecteurs $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ et $\vec{v}_3$. Comme on a défini la couche élémentaire dans le cas 1D, on définit ici une “cellule élémentaire” de sorte que la super-cellule soit composée de n_1 , n_2 et n_3 cellules élémentaires dans les directions respectives $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ et $\vec{v}_3$. On définit cette cellule de manière à ce que son volume soit égal à celui d’une maille primitive du réseau de Bravais, mais on choisit les trois vecteurs qui la définissent, disons $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$ et $\vec{u}_3$, comme étant parallèles à $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ et $\vec{v}_3$, respectivement. La définition des $\vec{u}_j$ n’est toutefois pas unique, la seule restriction étant que le cristal demeure invariant sous une translation d’un des vecteurs $\vec{v}_j = n_j \vec{u}_j$ de la super-cellule. Notons que la position des atomes à l’intérieur de deux cellules élémentaires différentes n’est pas nécessairement la même.

Pour un cristal avec N_1 , N_2 et N_3 cellules élémentaires dans les directions de $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ et $\vec{v}_3$, avec conditions aux frontières de Born-von Karman, un vecteur somme de Bloch de la base supra-périodique s’écrit

$$|\psi_{\vec{\mu}\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\frac{N_1 N_2 N_3}{n_1 n_2 n_3}}} \sum_{j=1}^{N_1/n_1} \sum_{l=1}^{N_2/n_2} \sum_{p=1}^{N_3/n_3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{\mu}jlp}} |\phi_{\vec{\mu}jlp}\rangle P(\vec{k}) \quad (5.2.35)$$

où $\vec{\mu}$ est un vecteur contenant les indices d’une cellule élémentaire dans la super-cellule, les $|\phi_{\vec{\mu}jlp}\rangle$ sont les vecteurs contenant les orbitales centrées sur les m atomes du motif contenu dans la cellule $\vec{\mu}jlp$, c’est-à-dire

$$|\phi_{\vec{\mu}jlp}\rangle = \begin{bmatrix} |\phi_{1\vec{\mu}jlp}\rangle & |\phi_{2\vec{\mu}jlp}\rangle & \dots & |\phi_{m\vec{\mu}jlp}\rangle \end{bmatrix}, \quad (5.2.36)$$

où $|\phi_{\gamma\vec{\mu}jl p}\rangle$ est un vecteur contenant les différentes orbitales (fonctions de la base) associées à l'atome γ du motif. Le vecteur $\vec{r}_{\vec{\mu}jl p}$ est donné par

$$\vec{r}_{\vec{\mu}jl p} = \vec{r}_{\vec{\mu}} + j\vec{v}_1 + l\vec{v}_2 + p\vec{v}_3, \quad (5.2.37)$$

où $\vec{r}_{\vec{\mu}}$ est le vecteur position de l'atome d'indice 1 du motif de la cellule élémentaire $\vec{\mu}$ par rapport à l'origine de la super-cellule. Quant à $P(\vec{k})$, il s'agit de la matrice de phase contenant les facteurs de phase, par rapport à la position de l'atome 1, des fonctions associées aux atomes du motif, soit la matrice de phase donnée par (5.2.6). S'il y a b fonctions de base par atome et m atomes dans le motif, $P(\vec{k})$ est alors une matrice $mb \times mb$. La fonction de Green dans la base (5.2.35) est

$$G_{\vec{\mu}\vec{\nu}}(\vec{k}) = \langle \psi_{\vec{\mu}\vec{k}} | G | \psi_{\vec{\nu}\vec{k}} \rangle = \sum_{j=1}^{N_1/n_1} \sum_{l=1}^{N_2/n_2} \sum_{p=1}^{N_3/n_3} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{\vec{\nu}jl p} - \vec{r}_{\vec{\mu}})} P(\vec{k})^\dagger \langle \phi_{\vec{\mu}0} | G | \phi_{\vec{\nu}jl p} \rangle P(\vec{k}) \quad (5.2.38)$$

où on a déjà fait les simplifications décrites dans l'annexe B. D'après (5.2.13), on a

$$\langle \phi_{\vec{\mu}0} | G | \phi_{\vec{\nu}jl p} \rangle = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d^3 k' e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_{\vec{\nu}jl p} - \vec{r}_{\vec{\mu}})} P(\vec{k}') \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k}')^\dagger \quad (5.2.39)$$

et (5.2.38) devient, après inversion de l'ordre d'intégration et de sommation,

$$G_{\vec{\mu}\vec{\nu}}(\vec{k}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d^3 k' P(\vec{k})^\dagger P(\vec{k}') \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k}')^\dagger P(\vec{k}) \sum_{j=1}^{N_1/n_1} \sum_{l=1}^{N_2/n_2} \sum_{p=1}^{N_3/n_3} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{r}_{\vec{\nu}jl p} - \vec{r}_{\vec{\mu}})}.$$

En regroupant les matrices de phase et en sortant de la somme le facteur qui ne dépend

pas de j , l et p , on obtient

$$G_{\vec{\mu}\vec{\nu}}(\vec{k}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d^3k' e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_{\vec{\nu}}-\vec{r}_{\vec{\mu}})} P(\vec{k}-\vec{k}')^\dagger \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k}-\vec{k}') \\ \sum_{j=1}^{N_1/n_1} \sum_{l=1}^{N_2/n_2} \sum_{p=1}^{N_3/n_3} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_{jlp}},$$

où $\vec{r}_{jlp} = j\vec{v}_1 + l\vec{v}_2 + p\vec{v}_3$. (5.2.40)

Comme on a vu à la section précédente et d'après l'annexe C, avec $N_1, N_2, N_3 \rightarrow \infty$, la somme de (5.2.40) représente, pour $\vec{k}'$, le réseau réciproque de la super-cellule centré sur $\vec{k}$ (RR-SC-k). Avec $\vec{K}_1, \vec{K}_2$ et $\vec{K}_3$, les vecteurs de base de ce réseau réciproque, on obtient

$$G_{\vec{\mu}\vec{\nu}}(\vec{k}) = \frac{\Omega}{\Omega_{SC}} \int_{ZB} d^3k' e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{r}_{\vec{\nu}}-\vec{r}_{\vec{\mu}})} P(\vec{k}-\vec{k}')^\dagger \bar{G}(\vec{k}') P(\vec{k}-\vec{k}') \\ \sum_{r,s,t=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{K}_{rst}),$$

où $\vec{K}_{rst} = r\vec{K}_1 + s\vec{K}_2 + t\vec{K}_3$. (5.2.41)

En notant que $\Omega_{SC} = n_1 n_2 n_3 \Omega$, cette équation peut s'écrire

$$G_{\vec{\mu}\vec{\nu}}(\vec{k}) = \frac{1}{n_1 n_2 n_3} \sum_{\substack{\vec{K} \\ tq(\vec{k}+\vec{K}) \in BZ}} W_{\vec{k}+\vec{K}} e^{-i\vec{K}\cdot(\vec{r}_{\vec{\nu}}-\vec{r}_{\vec{\mu}})} P(\vec{K}) \bar{G}(\vec{k}+\vec{K}) P(\vec{K})^\dagger. \quad (5.2.42)$$

Le cas d'une super-cellule 2D est équivalent à une super-cellule 3D qui ne contient qu'une seule cellule élémentaire dans la direction d'un des vecteurs, disons $\vec{v}_1$, nécessairement perpendiculaire aux deux autres vecteurs. Notons que, dans ce cas, le vecteur d'indices $\vec{\mu}$ est associé à une "chaîne élémentaire", c'est-à-dire une chaîne de cellules élémentaires parallèle à $\vec{v}_1$. Quant à la super-cellule 1D, elle est équivalente à une super-cellule 3D dont la dimension est d'une seule cellule dans les directions $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ perpen-

diculaires à la direction de supra-périodicité.

5.2.4 La forme structurelle

Pour appliquer la méthode SGFM aux structures supra-périodiques, la fonction de Green doit être sous la forme structurelle, donnée par l'expression (5.1.4), où $\vec{R}_l$ est le vecteur position de la super-cellule d'indice l . Dans cette expression, les éléments de G sont donnés en fonctions de vecteurs $\vec{r}$ dans un espace qui peut être continu ou discret, on peut donc définir la forme structurelle lorsque G est exprimé dans une base de fonctions localisées dans un espace discret. On doit distinguer ici les cas 1D, 2D et 3D. D'abord, en 1D, la forme structurelle de G s'exprime en fonction des éléments de G entre les sommes de Bloch bidimensionnelles (5.2.16) et donnés par l'équation (5.2.20). En utilisant la même notation que dans la section 5.2.2, la forme structurelle en 1D s'écrit

$$G_{str}^{(1D)}(\mu, \nu, \vec{k}) = \sum_{j=1}^{N_x/n} e^{i\chi x_j} \langle \alpha_{\mu 0 \vec{\kappa}} | G | \alpha_{\nu j \vec{\kappa}} \rangle, \quad (5.2.43)$$

où x_j est la position de la super-cellule j . Or la position $x_{\nu j}$ de l'expression (5.2.19) peut s'écrire $x_{\nu j} = x_\nu + x_j$, où x_ν est la position de la couche ν par rapport à l'origine de la super-cellule, on peut donc écrire $x_j = x_{\nu j} - x_\nu = x_{\nu j} - x_\mu - (x_\nu - x_\mu)$. En multipliant par $P_x(\chi)P_x(\chi)^\dagger = I_{mb}$ (m : nombre d'atomes dans le motif, b : nombre de fonctions par atome) à gauche et à droite de (5.2.43), on obtient

$$G_{str}^{(1D)}(\mu, \nu, \vec{k}) = e^{-i\chi(x_\nu - x_\mu)} P_x(\chi) \left(\sum_{j=1}^{N_x/n} e^{i\chi(x_{\nu j} - x_\mu)} P_x(\chi)^\dagger \langle \alpha_{\mu 0 \vec{\kappa}} | G | \alpha_{\nu j \vec{\kappa}} \rangle P_x(\chi) \right) P_x(\chi)^\dagger, \quad (5.2.44)$$

ce qui peut s'écrire, d'après (5.2.19),

$$G_{str}^{(1D)}(\mu, \nu, \vec{k}) = e^{-i\chi(x_\nu - x_\mu)} P_x(\chi) G_{\mu\nu}(\vec{k}) P_x(\chi)^\dagger. \quad (5.2.45)$$

Le facteur et les matrices de phase de cette équation ont pour effet d'annuler les phases internes à la super-cellule dans la direction de supra-périodicité, la différence entre la forme structurale et la représentation dans une base supra-périodique de la fonction de Green est donc seulement ces facteurs de phase.

On peut déduire les expressions des formes structurales 2D et 3D par analogie avec (5.2.45). On notera les symboles représentant ces expressions avec un indice e pour indiquer qu'il s'agit des formes appropriées de la fonction de Green du matériau du domaine externe pour appliquer le calcul SGFM aux structures supra-périodiques dans deux et trois dimensions. D'abord, la forme structurale en 2D est

$$G_e^{(2D)}(\vec{\mu}, \vec{\nu}, \vec{k}) = e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_\nu - \vec{r}_\mu)} P(\vec{k}) G_{\vec{\mu}\vec{\nu}}(\vec{k}) P(\vec{k})^\dagger, \quad (5.2.46)$$

où $\vec{k}$ est la composante du vecteur d'onde dans le plan de supra-périodicité. Finalement, pour obtenir la forme structurale en 3D, les phases internes à la super-cellule doivent être annulées dans toutes les directions, on obtient donc

$$G_e^{(3D)}(\vec{\mu}, \vec{\nu}, \vec{k}) = e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_\nu - \vec{r}_\mu)} P(\vec{k}) G_{\vec{\mu}\vec{\nu}}(\vec{k}) P(\vec{k})^\dagger. \quad (5.2.47)$$

Pour une super-cellule 2D, on pourrait croire qu'il n'y a pas de différence de phase entre deux chaînes élémentaires dans la direction parallèle à ces dernières puisque la super-cellule ne contient qu'une seule cellule élémentaire dans cette direction, ce qui n'est toutefois pas le cas en général. En effet, il y a d'abord une différence de phase dans cette direction entre les différents atomes du motif à l'intérieur d'une même cellule élémentaire. Ensuite, la position des atomes n'est pas la même en général à l'intérieur des

différentes chaînes de la super-cellule, ce qui introduit aussi une différence de phase dans la direction des chaînes entre des chaînes différentes. Par exemple, pour une structure CFC pour laquelle on prend le plan de supra-périodicité comme parallèle aux directions $[100]$ et $[010]$ de la maille cubique, si a est le paramètre de maille, les atomes de deux chaînes adjacentes sont décalées de $a/2$ dans la direction $[001]$.

Maintenant que nous savons comment calculer la fonction de Green du domaine externe, il ne manque, afin de pouvoir appliquer un calcul SGFM tel que décrit dans la section 5.1, que la méthode de calcul de la fonction de Green du domaine interne.

5.3 Fonction de Green du domaine interne

On a vu dans la section 5.1 que la fonction de Green du domaine interne G_i nécessaire au calcul de la fonction de Green du système est simplement une représentation de la fonction de Green du matériau de ce domaine dans une base complètement localisée (dans les directions où on applique le calcul SGFM). Il peut s'agir en fait de deux fonctions de Green différentes, soient celle du matériau infini ou celle du matériau tronqué. La fonction de Green du matériau tronqué est celle d'un agrégat d'atomes (ou de chaînes) isolé, autrement dit d'une super-cellule finie *non périodique*, dont la taille est au moins celle du domaine interne de la structure, de sorte qu'on puisse y "découper" un domaine identique au domaine interne.

Nous avons déjà mentionné que le calcul de la projection de la fonction de Green du matériau infini sur une base complètement localisée est très difficile, la méthode la plus efficace pour obtenir G_i est donc celle du matériau tronqué. Cette méthode consiste à écrire la matrice Hamiltonien H_i d'un agrégat isolé (il est important qu'il n'y ait pas de conditions aux frontières périodiques) qui peut être identique au domaine interne (c'est

ce qui est le plus rapide à calculer) et de calculer la fonction de Green par l'équation

$$G_i = (EI - H_i)^{-1}. \quad (5.3.1)$$

Cette méthode est schématisée sur la figure 5.7. On peut se convaincre que cette fonction de Green est parfaitement valide pour le calcul SGFM en prenant connaissance du “theorem of arbitrary extended pseudo-media” qu’on trouve dans la référence [1].

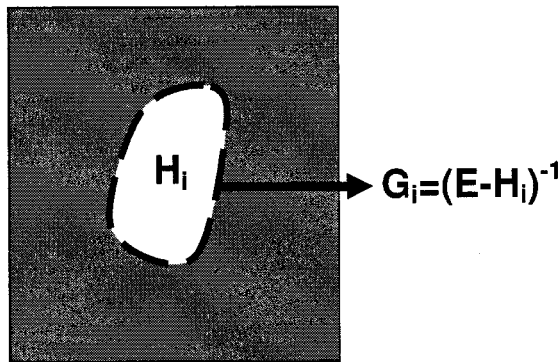


Figure 5.7 – Fonction de Green du domaine interne

Si le problème à résoudre est bidimensionnel, c’est-à-dire qu’on veut calculer la fonction de Green d’une hétérostructure unidimensionnelle, la matrice H_i est composée des éléments de l’Hamiltonien entre chaînes atomiques. Pour un modèle avec interactions à courte portée, on construit la matrice H_i simplement en y plaçant, pour chaque chaîne, les éléments de l’Hamiltonien avec ses chaînes voisines. La section A.4 présente un exemple de construction d’Hamiltoniens entre des chaînes atomiques orientées dans la direction [001] d’un semi-conducteur III-V.

5.4 Résumé de la méthode de calcul

Pour terminer ce chapitre, résumons les étapes du calcul de la forme structurelle de la fonction de Green d'une hétérostructure supra-périodique 1D, c'est-à-dire un réseau périodique de fils, ou 0D, un réseau périodique de boîtes.

D'abord, d'après le développement des équations de "surface Green's function matching" pour ces deux types d'hétérostructures fait dans la section 5.1, on doit avoir, pour le domaine externe, la forme structurelle de la fonction de Green du matériau de ce domaine et, pour le domaine interne, une fonction de Green dans une base de fonctions complètement localisées. La partie principale du calcul de la fonction de Green du système est le calcul de sa projection sur le domaine d'interface $\mathcal{G}_{S\vec{k}}$, dont l'inverse est donnée par l'équation (5.1.42), et qui nous renseigne sur le spectre du système en donnant la densité d'états dans le domaine de l'interface. Rappelons que ce domaine est composé d'une couche principale de chaque côté de l'interface, donc d'une couche principale du domaine interne et d'une du domaine externe. Les éléments de la fonction de Green G_i (ou $G_{e\vec{k}}$) dans (5.1.42) sont (1) sa projection sur la partie interne (externe) du domaine de l'interface $\mathcal{I}_i$ ($\mathcal{I}_e$) et (2), ses éléments entre le domaine adjacent interne $\mathcal{D}_i$ (externe $\mathcal{D}_e$) au domaine de l'interface et le domaine $\mathcal{I}_i$ ($\mathcal{I}_e$). Pour le domaine externe ces éléments sont obtenus par la transformée de Fourier partielle (5.2.42) ainsi que l'une des équations (5.2.46) ou (5.2.47), pour les supra-périodicités 2D et 3D respectivement, pour obtenir la forme structurelle. Quant aux éléments de G_i , la méthode la plus efficace pour les obtenir est le calcul de la fonction de Green d'un agrégat isolée (dans le vide) identique au domaine interne par l'équation (5.3.1). Une fois les éléments de G_i et $G_{e\vec{k}}$ présents dans (5.1.42) calculés, les autres objets de cette équation, soit les projections de l'Hamiltonien du système H_S sur le domaine de l'interface et entre les domaines adjacents à ce domaine et ce dernier, s'obtiennent par simple construction (voir section A.4).

Lorsque la projection de $G_{S\vec{k}}$ sur le domaine de l'interface est obtenue en inversant la matrice (5.1.42), on peut obtenir n'importe quel élément de $G_{S\vec{k}}$ à l'intérieur de la super-cellule à l'aide des équations (5.1.13), (5.1.20), (5.1.24) et (5.1.32). Notons que, dans le cas du domaine interne, si une inversion conventionnelle a été effectuée, tous les éléments de G_i sont déjà calculés. D'autre part, les projections de $G_{e\vec{k}}$ nécessaires pour obtenir un élément donné de $G_{S\vec{k}}$ avec (5.1.13), (5.1.20) ou (5.1.24) sont obtenues à nouveau par (5.2.42) et (5.2.46) ou (5.2.47).

Chapitre 6

Exemple d'application : structure électronique d'un réseau de fils quantiques

Nous présentons dans ce chapitre les résultats du calcul de la structure électronique, au point Γ de la zone de Brillouin, d'un réseau supra-périodique de fils de section rectangulaire de GaAs orientés dans la direction $[001]$ dans une matrice de AlAs. La figure 6.1 montre un schéma de la section transversale d'une période de la structure. La dimension du fil est de 16×8 chaînes élémentaires ($45,2 \times 22,6 \text{ \AA}^2$), c'est-à-dire des chaînes de couples cation-anion, et la dimension d'une période, ou super-cellule, de la structure est de 60×60 chaînes élémentaires ($169,6 \times 169,6 \text{ \AA}^2$). Le calcul a été effectué avec un Hamiltonien de liaisons fortes dans une base sp^3s^* avec interaction entre plus proches voisins [29] et interaction spin-orbite [30] (voir sections A.3 et A.4). Les paramètres des Hamiltoniens sont tirés de la référence [31]. Dans le calcul, la couche principale est choisie comme composée d'un nombre entier de chaînes élémentaires, il en est donc de même pour le domaine de l'interface. Le maximum de la bande de valence de GaAs a été

fixé à 0,513 eV au dessus de celui de AlAs et, comme le GaAs et le AlAs ont des paramètres de maille presque identiques, on n'a supposé aucune contrainte dans le système.

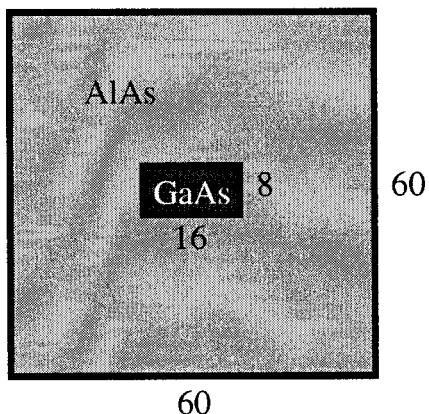


Figure 6.1 – Section transversale d'une période du réseau de fils quantiques. Les dimensions sont données en nombre de chaînes élémentaires.

Dans la description des résultats, nous parlerons en général d'une seule période du système, donc du fil plutôt que des fils, en sachant que ce dernier est répété périodiquement, à moins que nous discussions des interactions entre les fils de périodes adjacentes.

Nous présentons dans la première section les résultats pour la bande de valence, dans laquelle on trouve un grand nombre d'états liés au fil comme on pourra le voir par le spectre de densité d'états dans le domaine de l'interface obtenu à partir de la projection sur ce domaine de la fonction de Green du système. Les distributions de densités d'états locales dans la région du fil seront ensuite présentées pour ces états liés ainsi que pour deux exemples d'états délocalisés. Nous aborderons aussi le sujet des contributions des différentes fonctions de la base aux états liés, en présentant ces contributions dans le domaine de l'interface pour deux de ces états. Dans la bande de conduction, on ne trouve aucun état lié, ce qui est relié au fait que AlAs ait une bande interdite indirecte. Nous discuterons plus en détails de ce résultat ainsi que d'autres observations en présentant les spectres de densité d'états dans les parties interne et externe du domaine de l'interface.

6.1 Bande de valence

La figure 6.2 montre la densité d'états, dans la bande de valence, de la partie interne, c'est-à-dire du côté du GaAs, du domaine de l'interface du fil. Il s'agit en fait de la moyenne des densités d'états locales (voir équations (4.1.19) et (4.1.21)) de toutes les chaînes de ce domaine. Les maxima des bandes de valence du AlAs et du GaAs

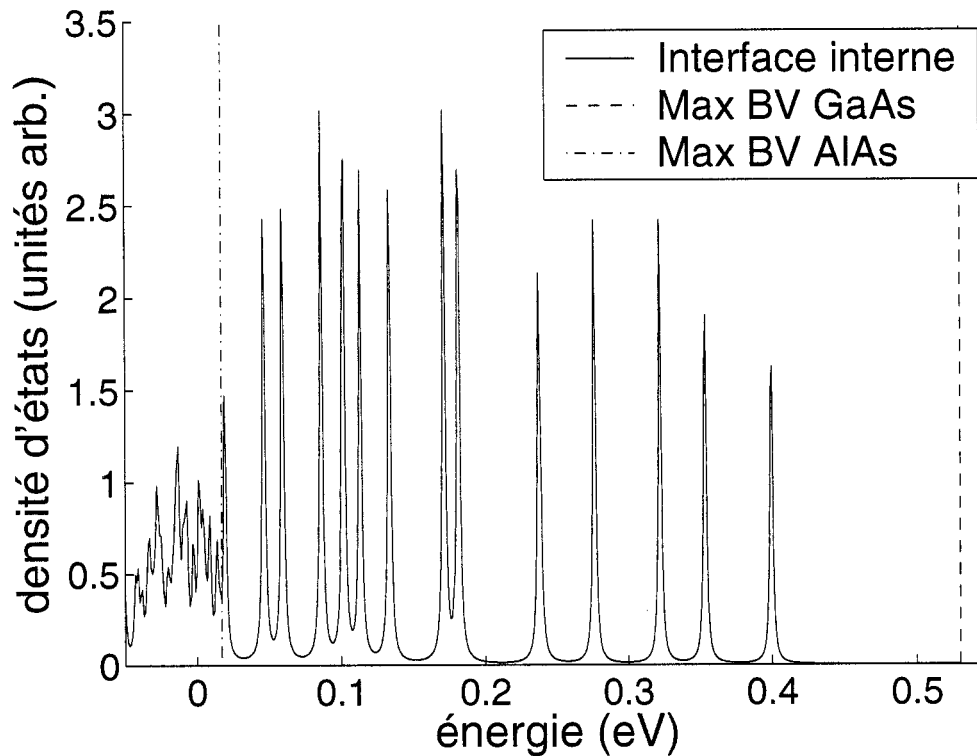


Figure 6.2 – Densité d'états du fil quantique dans la bande de valence. Il s'agit de la densité d'états (calculée à Γ) sur la partie interne (GaAs) du domaine de l'interface du fil. Les lignes verticales indiquent les positions des maxima des bandes de valence du AlAs et du GaAs à 0,017 eV et 0,53 eV respectivement.

(des paramètres fixes dans le calcul), respectivement à 0,017 eV et 0,53 eV, sont aussi indiqués sur le graphique. Nous ne présentons pas ici la densité d'états du domaine externe de l'interface puisqu'elle est pratiquement identique à celle du domaine interne, la différence étant uniquement une intensité des pics plus faible dans le domaine externe.

Notons que, d'après l'équation (4.1.22), l'amplitude de la densité d'états dans les calculs numériques dépend de la valeur de la partie imaginaire ϵ choisie, la valeur numérique de l'amplitude n'est donc pas significative et c'est l'aire sous la courbe qui est importante, c'est pourquoi nous avons indiqué les amplitudes de densités d'états en unités arbitraires (les unités sont en réalité des eV^{-1}).

On distingue très bien sur la figure 6.2 le spectre discret des états liés entre les maxima des bandes de valence (MBV) de la barrière (AlAs) et du fil (GaAs) ainsi qu'un continuum d'états aux énergies plus faibles que le MBV de la barrière, qui correspond à des états délocalisés. En tout, on compte 14 niveaux discrets dans la bande de valence.

Nous avons calculé les distributions de densités d'états locales dans la région entourant le fil de tous les états de valence liés. Ces distributions sont présentées dans la figure 6.3 pour une région de 28×18 chaînes autour du fil. Chaque couple d'indices représente une chaîne élémentaire et la teinte d'une surface carrée unitaire est déterminée par l'interpolation linéaire des densités d'états des quatre chaînes à ses coins. On remarque d'abord que ces états sont très bien localisés dans la région du fil, ce à quoi on s'attend des états dont les énergies sont à l'intérieur de la bande interdite du AlAs. En fait, s'il y avait des interactions entre les états localisés de fils de périodes adjacentes, les densités d'états locales ne seraient pas nulles à l'extérieur du fil, la période est donc assez grande pour qu'il n'y ait pas de telles interactions. On remarque aussi que, lorsque l'énergie de confinement des états augmente (lorsque leur énergie diminue en valeur absolue), la région de localisation s'élargit.

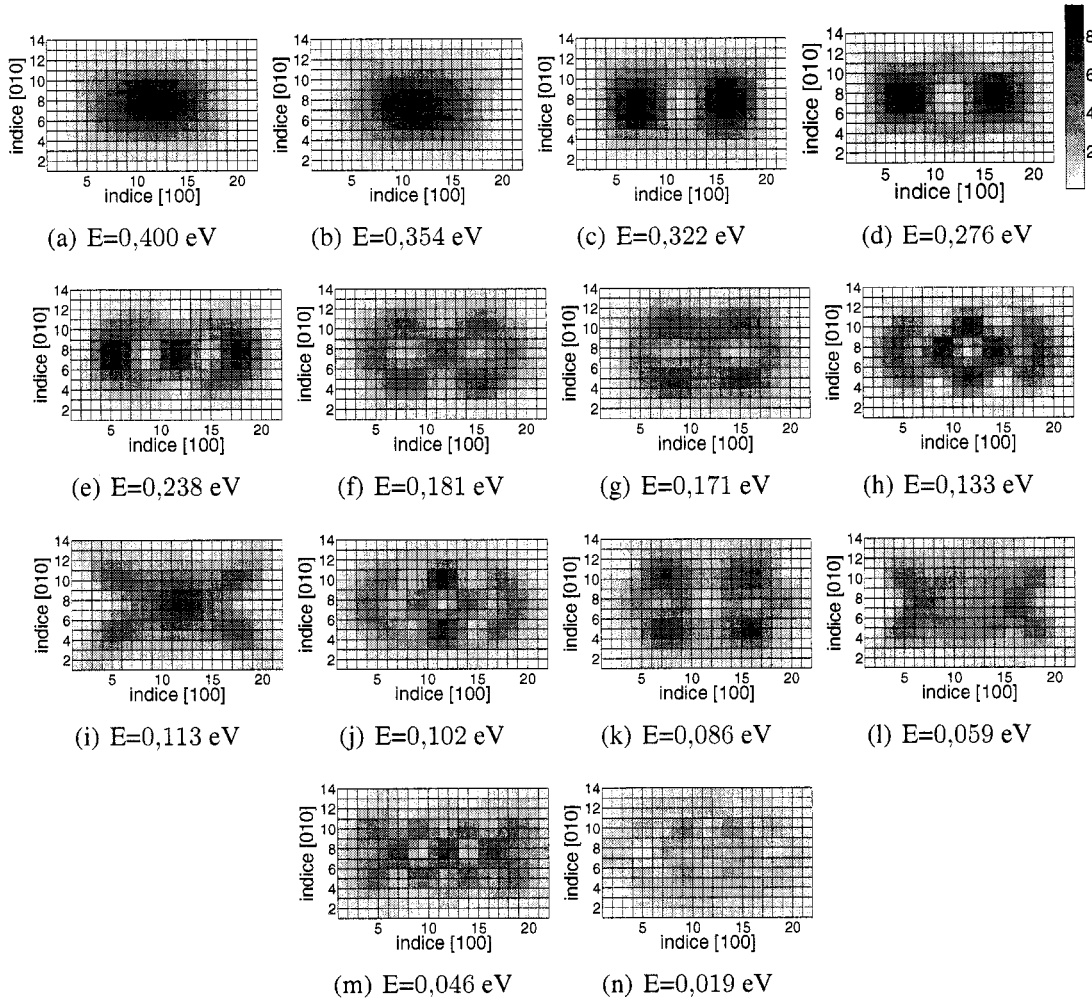


Figure 6.3 – Distributions de densités d'états locales des états liés du fil quantique. Les indices correspondent à des chaînes élémentaires. La section du fil est définie par les indices 4 à 19 dans la direction [100] et 4 à 11 dans la direction [010]. Les densités d'états sont en unités arbitraires.

Il est pertinent de mentionner ici que, dans le modèle de liaisons fortes empirique que nous avons utilisé, les fonctions de la base ne sont pas définies explicitement (voir l'annexe A.2). Pour cette raison la résolution spatiale maximale du modèle est la position des atomes. Par exemple on peut obtenir la densité d'états associée à une des fonctions de la base (une orbitale) centrée sur un atome donné, mais on ne peut pas obtenir de densité d'états ayant une variation spatiale dans la région occupée par cette orbitale (celle qu'on

obtient est une densité d'états par unité d'énergie seulement et non par unité d'énergie et de volume). Donc en observant les distributions de densités d'états de la figure 6.3, on doit garder en tête qu'il y a en réalité des variations spatiales complexes de la densité d'états à l'intérieur de chaque surface carré unitaire (représentant la densité d'états d'un couple cation-anion). Ainsi, même si les états à 0,4 eV et 0,354 eV ont des distributions de densités d'états très semblables lorsque observées avec une résolution atomique, on peut expliquer que ces états soient orthogonaux par le fait que leur fonctions propres associées soient des combinaisons linéaires distinctes d'orbitales atomiques, combinaisons elles-mêmes orthogonales dans chaque région occupée par un atome.

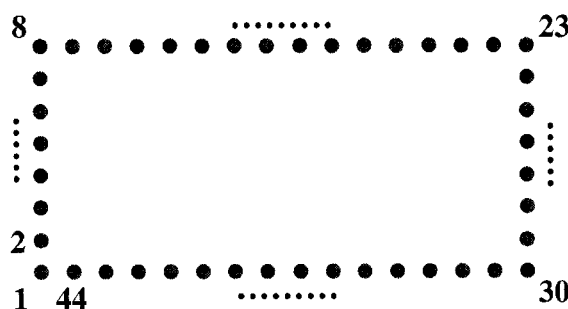


Figure 6.4 – Indices des chaînes élémentaires du domaine interne de l'interface

Pour analyser les profils de densités d'états locales de la figure 6.3, on peut les comparer avec ceux des états d'un puits rectangulaire avec des barrières infinies. Les différents modes d'un tel puit ont des profils sinusoïdaux (au carré pour les densités d'états) dans chaque dimension. Si on donne le qualificatif de "modes purs" à des modes dont le profil de densité d'états est similaire à ces modes sinusoïdaux, on constate en observant la figure 6.3 que les profils de densités d'états locales des états liés de la bande de valence ne correspondent pas, à l'exception des deux premiers états, à des modes purs. En général, ils ressemblent plutôt à des combinaisons de plusieurs modes.

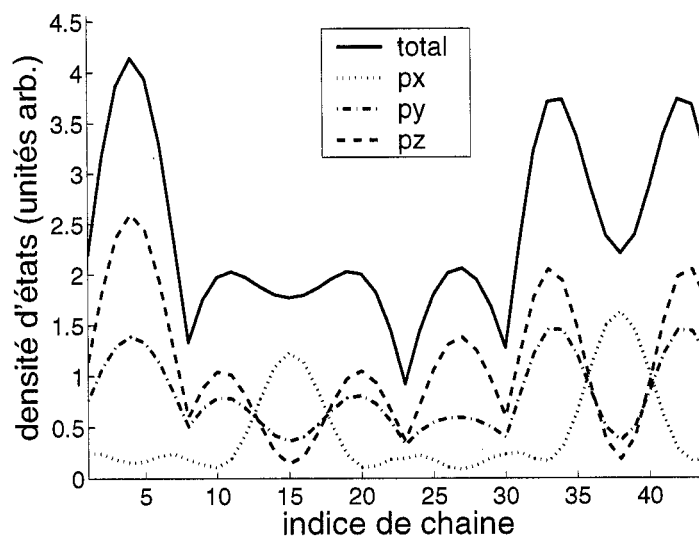
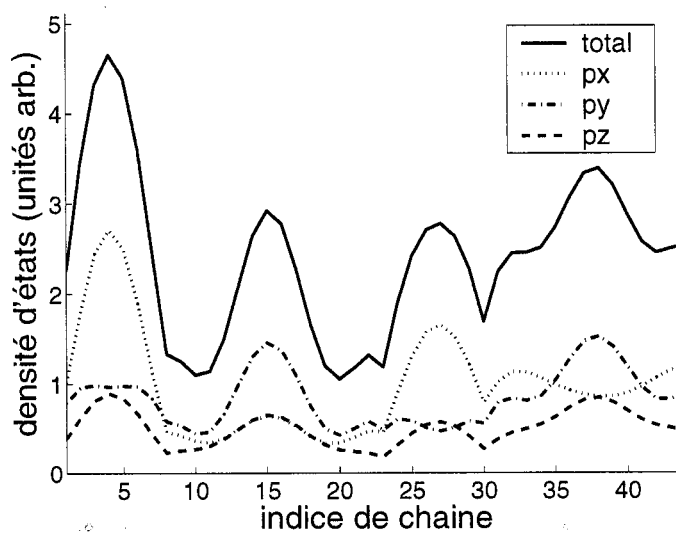
(a) $E=0,322$ eV(b) $E=0,276$ eV

Figure 6.5 – Contributions des orbitales p à la densité d'états. Ces contributions sont celles des chaînes du domaine interne de l'interface pour (a) le troisième état lié et (b) le quatrième état lié. La position dans l'interface des chaînes 1 à 44 est indiquée sur la figure 6.4.

Une autre information que l'on peut obtenir de la fonction de Green est la répartition des contributions des différentes fonctions de la base à la densité d'états locale. Cette

répartition nous renseigne sur la symétrie des états propres et est donc déterminante pour les propriétés optiques et électriques du système. On peut, par exemple, déterminer les règles de sélection des transitions optiques du système à partir de cette information en utilisant la théorie des groupes.

En observant les contributions des orbitales p_x , p_y et p_z aux densités d'états sur les différentes chaînes du domaine interne de l'interface, on peut distinguer des groupes de maxima possédant des répartitions distinctes de ces contributions. La figure 6.5 montre les contributions de ces trois types d'orbitales pour les troisième et quatrième états liés, respectivement, en fonction d'un indice de chaîne élémentaire dans le domaine interne de l'interface. La position d'une chaîne sur ce domaine en fonction de son indice est indiquée à la figure 6.4. La contribution des orbitales s étant très faible dans cette région de la bande de valence, elle n'a pas été incluse dans les graphiques.

Pour le troisième état lié, on constate sur la figure 6.5(a) qu'autour des chaînes 15 et 37, l'orbitale dominante est p_x alors que cette dernière a la plus faible contribution ailleurs. D'après la figure 6.3(c), ces chaînes correspondent aux deux régions (haut et bas du fil sur la figure) de l'interface situées entre les maxima principaux. En observant attentivement cette figure, on constate qu'il y a en fait des points de selle près de l'interface à ces endroits, il semble donc y avoir deux "seconds modes" couplés à cette énergie, dont l'un a ces maxima alignés dans la direction $[100]$ et est composée majoritairement d'orbitales p_y et p_z et l'autre a ces maxima alignés dans la direction $[010]$ et est composé surtout d'orbitales p_x . Sur la figure 6.3(d), on observe cette fois quatre maxima et en observant la figure 6.5(b) on remarque aussi un changement de contributions des orbitales entre les maxima alignés dans la direction $[100]$ et ceux alignés dans la direction $[010]$. Toutefois, dans ce cas, la contribution des orbitales p_z est la même pour ces quatre maxima et c'est le caractère dominant des orbitales p_x et p_y qui change.

Les profils de contributions des orbitales p du domaine interne de l'interface pour tous les états liés de la bande de valence sont présentés dans l'annexe D. On constate en

observant les profils à partir du cinquième état lié (pour les valeurs absolues descendantes de l'énergie) qu'ils présentent tous des caractéristiques similaires à 6.5(a) et 6.5(b), c'est-à-dire que les maxima dans la distribution de densités d'états locales se séparent en groupes dont la répartition des contributions des orbitales est distincte pour chacun et ces groupes de maxima ressemblent plus ou moins à des modes purs.

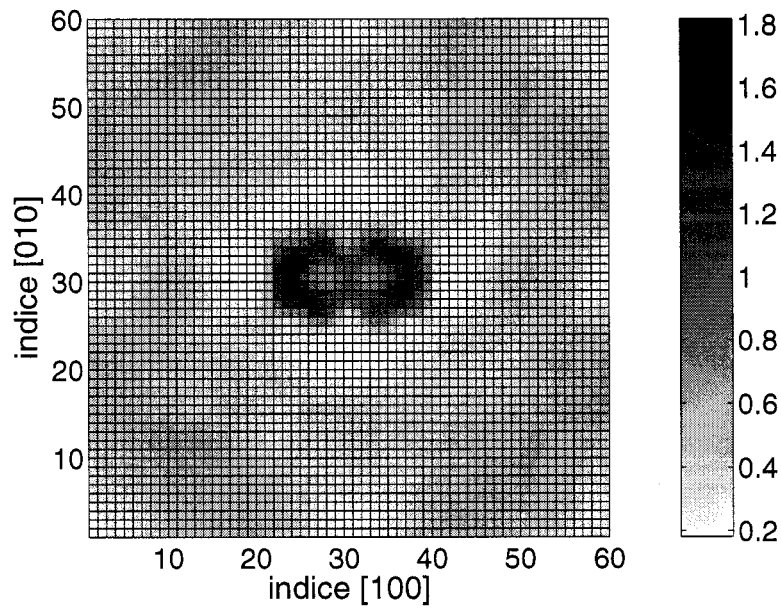


Figure 6.6 – Distribution de densités d'états locales d'un état délocalisé résonant du fil quantique. Cet état est situé à l'énergie $-0,013$ eV sur le spectre de la figure 6.2. La densité d'états est en unités arbitraires.

Dans un semi-conducteur massif et dans les puits quantiques plans, on peut associer le caractère “trou lourd” ($J = \frac{3}{2}$, $J_z = \pm\frac{3}{2}$) ou “trou léger” ($J = \frac{3}{2}$, $J_z = \pm\frac{1}{2}$) à un état de la bande de valence en notant l'absence ou la présence, respectivement, de contribution des orbitales p_z à sa densité d'états. Or, puisque la répartition des contributions des orbitales p , dont p_z , varie en fonction de la position dans la section du fil, il n'est pas possible d'associer ce caractère aux états du fil. D'après la littérature ([15], [25] et voir aussi les résumés dans la section 2.4) ce couplage entre les bandes de “trous lourds” et

de “trous légers” est une caractéristique des fils quantiques.

Pour terminer avec la bande de valence, nous présentons deux exemples de distributions de densités d'états locales dans une période complète du système pour des états délocalisés, c'est-à-dire dont les énergies sont dans le continuum situé sous le MBV de la barrière.

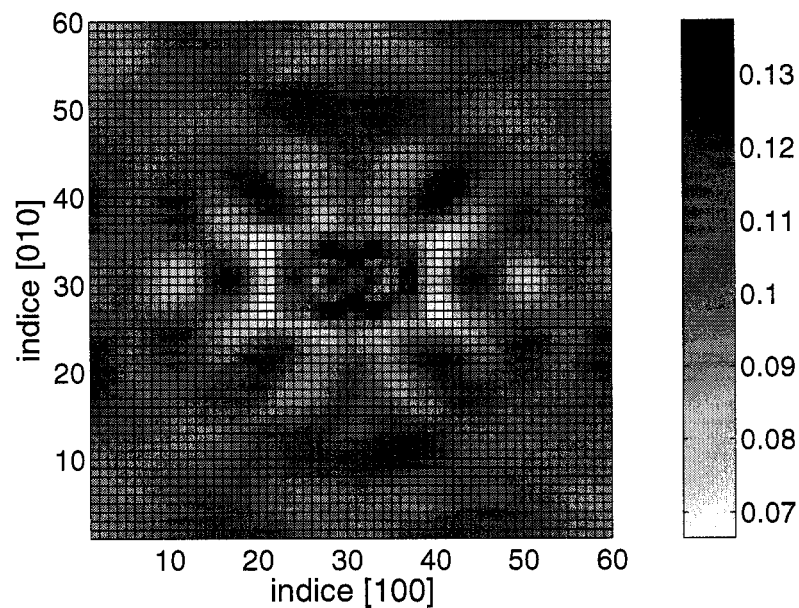


Figure 6.7 – Distribution de densités d'états locales d'un état délocalisé du fil quantique. Cet état est situé à l'énergie $-0,047$ eV sur le spectre de la figure 6.2. La densité d'états est en unités arbitraires.

La distribution de densités d'états de la figure 6.6 est celle à l'énergie $E = -0,013$ eV qui correspond au maximum du spectre continu de la figure 6.2. Comme on peut le constater sur cette figure, en choisissant ce maximum on a choisi un état ayant une forte résonance à l'intérieur du fil et surtout près de l'interface.

Nous avons aussi calculé la distribution de densités d'états locales à l'énergie du minimum du spectre continu de la figure 6.2, c'est-à-dire à $E = -0,047$ eV. On peut

voir cette distribution de densités d'états sur la figure 6.7. Cette fois, on constate qu'on a choisi un état ayant une faible densité d'états partout (on peut comparer les échelles des barres de teinte des figures 6.7 et 6.6 et ces dernières avec celle de la figure 6.3) et dont l'amplitude est encore plus faible dans une certaine région autour de l'interface.

6.2 Bande de conduction

Les spectres de densité d'états, dans la bande de conduction, des domaines interne et externe de l'interface sont présentés à la figure 6.8. Les minima des bandes de conduction à Γ et X pour le GaAs et à X pour le AlAs sont aussi indiqués sur la figure.

On remarque d'abord qu'il n'y a aucun spectre discret dans la bande de conduction et donc aucun état lié au fil dans cette bande. Si des états liés avaient été présents, leurs énergies auraient été situées entre le minimum du GaAs à Γ et le minimum du AlAs à X et des pics isolés seraient apparus dans cette région. Ce résultat est dû au fait que le minimum de la bande de conduction du AlAs soit situé au point X de la zone de Brillouin. En effet, en raison du couplage entre les points Γ et X à l'interface du fil quantique ([3] et voir section 2.4), la barrière effective ressentie par les électrons est en fait entre les niveaux des points Γ et X du AlAs. Pour un fil de grande taille, la présence de cette barrière effective créera un état lié dans la bande de conduction, à une énergie sous le minimum à X du AlAs. Toutefois, lorsque la taille du fil diminue, ce niveau augmente et, à une taille critique, ce dernier est aligné avec le minimum du AlAs au point X. C'est à cette taille critique que se produit la transition $\Gamma \rightarrow X$ décrite dans la référence [5] (voir aussi section 2.4). Sous cette taille critique, non seulement il n'y a plus d'état lié localisé dans le fil, mais en raison du fait que l'énergie du point X du GaAs est plus élevée que celle du AlAs (voir sur la figure 6.8), il se produit alors un effet de confinement du AlAs par le GaAs et l'état fondamental de la bande de conduction se trouve majoritairement localisé à l'extérieur du fil, dans le AlAs. C'est ce qui explique le

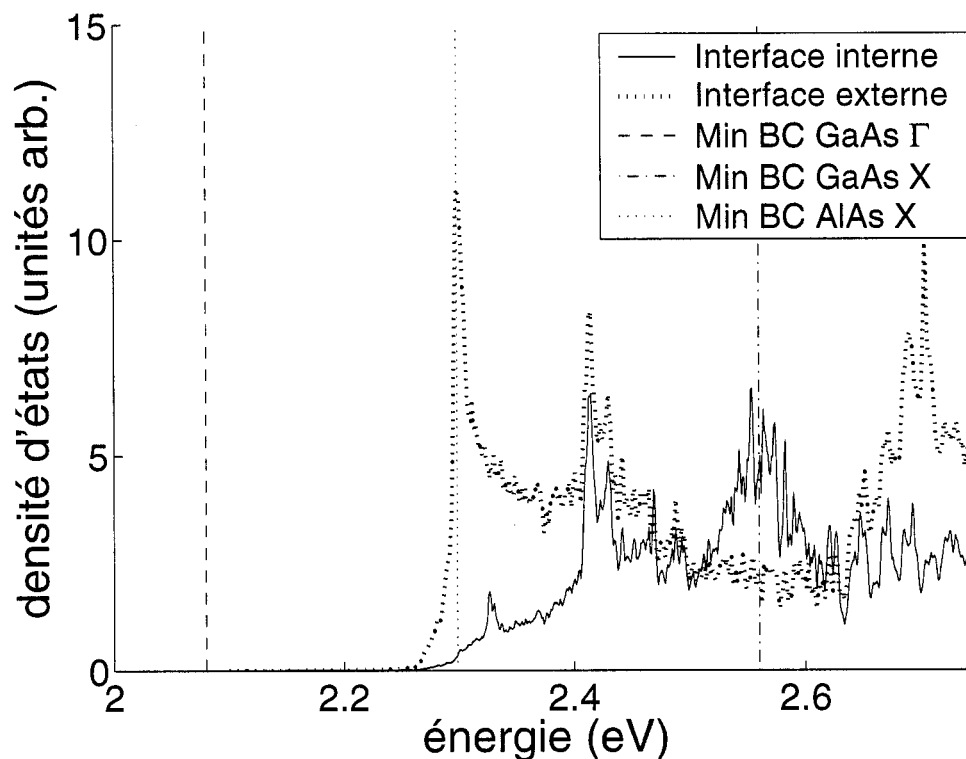


Figure 6.8 – Densité d'états du fil quantique dans la bande de conduction. Les deux courbes montrent les densités d'états (calculées à Γ) des parties interne et externe du domaine de l'interface du fil. Les lignes verticales indiquent les positions des minima des bandes de conduction à Γ et X pour le GaAs et à X pour le AlAs.

fait que la densité d'états de la partie externe du domaine de l'interface soit beaucoup plus importante que celle de la partie interne autour de l'énergie du point X du AlAs, comme on le constate sur la figure 6.8. D'ailleurs, la taille critique de la transition $\Gamma \rightarrow X$ pour un fil cylindrique de GaAs dans AlAs a été évaluée, dans la référence [5], à un diamètre de $52\text{\AA}$, ce qui correspond à une aire de $2124\text{\AA}^2$, alors que notre fil de 16×8 chaînes élémentaires a une aire de $1022\text{\AA}^2$, il est donc nettement sous cette taille critique.

6.3 Efficacité du calcul

La projection $\mathcal{G}_{S\vec{k}}(E)$ sur le domaine de l'interface de la fonction de Green du système pour les 1230 valeurs d'énergie (avec un pas de 1 meV) des deux spectres présentés ci-haut (figures 6.2 et 6.8) a été calculée avec quatre processeurs d'un *Apple XServe G4*, en utilisant environ 500 Mo de mémoire vive par processeur. La durée du calcul a été de 4,3 jours, ce qui correspond environ à 5 minutes de calcul par pas d'énergie (20 minutes par énergie par processeur). L'étape la plus longue de ce calcul est le calcul des éléments $G_e(\vec{\mu}, \vec{\nu}, \vec{k}, E)$ (notés $G_e^{(2D)}(\vec{\mu}, \vec{\nu}, \vec{k})$ dans (5.2.46)) de la fonction de Green du domaine externe, qui a pu prendre environ la moitié de la durée totale. Quant au calcul des distributions de densités d'états locales des 14 états liés de la bande de valence, il a été effectué en six jours avec un seul processeur, ou l'équivalent d'une journée et demie avec quatre processeurs.

On doit toutefois mentionner que ces calculs ont été fait sans aucune optimisation du logiciel. Premièrement, en appliquant l'équation (5.2.42) pour calculer les $G_e(\vec{\mu}, \vec{\nu}, \vec{k}, E)$, les matrices $P(\vec{K}) \bar{G}(\vec{k} + \vec{K}) P(\vec{K})^\dagger$ pour toutes les valeurs de $\vec{K}$ peuvent être calculées une seule fois pour une énergie donnée, la différence entre les $G_e(\vec{\mu}, \vec{\nu}, \vec{k}, E)$ étant seulement les facteurs de phase scalaires dépendant de $\vec{\mu}$, $\vec{\nu}$ et $\vec{K}$ devant chaque terme de la somme. Or les matrices $\bar{G}(\vec{k} + \vec{K})$ étaient bien calculées une seule fois par valeur d'énergie dans notre calcul, mais le produit avec les matrices de phase a été fait pour chaque couple $(\vec{\mu}, \vec{\nu})$. En faisant quelques tests, on constate qu'après avoir fait cette correction, le calcul d'un $G_e(\vec{\mu}, \vec{\nu}, \vec{k}, E)$ est 7,5 fois plus rapide. Ensuite, pour des raisons de rapidité de programmation, les couches principales ont été choisies comme composées d'un ensemble de chaînes élémentaires (voir l'annexe A.4 et en particulier la figure A.1). Ce choix n'est toutefois pas le plus optimal d'un point de vue efficacité de calcul car notre modèle ne compte que des interactions entre plus proches voisins, les couches principales peuvent donc avoir une épaisseur d'une seule couche atomique. Dans ce cas

la taille du domaine de l'interface est réduite de moitié, ce qui diminue le temps d'inversion des projections de fonctions de Green dans le domaine d'interface d'un facteur 6 environ. Finalement, encore pour des raisons de rapidité de programmation, la mémoire vive n'a pas été utilisée au maximum et le disque dur a été beaucoup utilisé durant le calcul, ce qui a certainement ralenti ce dernier de façon importante.

Pour terminer cette section, mentionnons deux autres optimisations du logiciel, basées sur l'utilisation de deux algorithmes, qui pourraient diminuer de façon importante le temps de calcul des fonctions de Green des domaines interne et externe. Premièrement, si l'on divise le domaine interne comme un ensemble de couches principales ayant la forme de coquilles fermées, la matrice H composée des éléments de l'Hamiltonien entre ces coquilles prend une forme tridiagonale par blocs. On pourrait donc utiliser l'algorithme d'inversion d'une telle matrice présenté dans la référence [23] (voir aussi section 2.3) afin de réduire la durée de cette partie du calcul. Deuxièmement, l'expression (5.2.42), avec laquelle on calcule les éléments de la fonction de Green du domaine externe, représente en fait une transformée de Fourier discrète. Or ce type de transformée de Fourier peut être calculé de façon exacte par un algorithme de transformée de Fourier rapide [32] qui permet de réduire énormément le nombre d'opérations à effectuer pour obtenir les N éléments de la transformée. Par exemple, si N est une puissance de 2, ce nombre d'opérations est réduit d'un facteur d'un peu plus de $N/\log_2 N$. On pourrait ainsi améliorer de beaucoup l'efficacité du calcul de la fonction de Green du domaine externe en utilisant un tel algorithme.

Chapitre 7

Discussion

Les résultats des sections 6.1 et 6.2 montrent que notre méthode permet d'étudier autant le spectre discret que continu d'un système, ce qui est l'un de ses avantages par rapport aux méthodes de diagonalisation d'Hamiltoniens résumées dans la section 2.1. Cette possibilité est une caractéristique de l'approche par fonctions de Green, qui donne directement la densité d'états et non seulement les énergies des états propres. Toutefois, il n'existait pas auparavant de méthode efficace de calcul de la fonction de Green d'un système discret 1D ou 0D avec de grandes super-cellules. D'ailleurs, notre méthode est beaucoup moins sensible à la taille de la super-cellule que toutes les autres méthodes. Par contre, elle est sensible à la taille du domaine de l'interface, une caractéristique propre à la méthode SGFM. En effet, d'après les équations (4.2.20), (4.2.38) et (5.1.42), pour obtenir la projection de la fonction de Green du système sur le domaine de l'interface, on doit inverser une matrice dont la taille est proportionnelle au nombre d'atomes dans ce domaine (le facteur de proportionnalité est la dimension de la base). Or, l'inversion de matrice est une opération dont le nombre d'opérations croît très rapidement avec la taille de la matrice. Par exemple, l'inversion d'une matrice 1000×1000 prend environ une seconde avec un des processeurs utilisés pour nos calculs, alors que l'inversion d'une

matrice $10^6 \times 10^6$ prendrait deux années.

Puisque l'étape limitante du calcul est l'inversion de la matrice $\mathcal{G}_{S\vec{k}}^{-1}$ de (5.1.42), on peut avoir une bonne idée de la durée du calcul de $\mathcal{G}_{S\vec{k}}$ pour une taille d'interface donnée à partir du temps nécessaire pour effectuer cette inversion. Avec ce critère, on peut évaluer la taille maximale des domaines internes de systèmes 1D et 0D afin que la durée du calcul pour un certain nombre de pas d'énergie soit limitée à quelques jours par exemple. Notons que, dans un modèle avec interactions entre plus proches voisins, pour un domaine interne de m^2 chaînes atomiques (système 1D), la taille du domaine de l'interface est de $8m$ chaînes atomiques et pour un domaine interne de m^3 atomes (système 0D), la taille de l'interface est de $12m^2$. Ainsi, on trouve que les dimensions maximales d'un fil et d'une boîte pour que le calcul du spectre soit limité à environ une semaine, avec les quatre processeurs que nous avons utilisés, sont environ de 2×10^5 chaînes atomiques et 5000 atomes, respectivement. Cette estimation suppose qu'on peut obtenir le spectre sur une plage d'énergie raisonnable en calculant la densité d'états du domaine de l'interface pour une centaine de valeurs d'énergie, par exemple une plage de 1 eV avec un pas d'énergie de 10 meV. Avec un ordinateur dix fois plus puissant, ce qui est assez courant dans les centres de recherches, on pourrait penser à obtenir la même information pour un fil de un million de chaînes atomiques ou une boîte de 2×10^4 atomes.

On peut mentionner rapidement qu'il y a une procédure, dont le potentiel demeure toutefois à évaluer en détails, qui pourrait permettre de repousser les limites de taille des domaines internes qu'on peut traiter par un calcul SGFM. Il s'agirait de diviser le domaine interne en plusieurs parties et de calculer la fonction de Green du système en plusieurs étapes qui consisteraient à appliquer le calcul SGFM séparément à chacune de ces parties. Cette procédure permettrait d'avoir à inverser plusieurs matrices de taille raisonnable plutôt qu'une seule grande matrice, ce qui pourrait être beaucoup plus rapide. Le prix à payer pour appliquer cette procédure serait l'ajout d'un certain nombre de multiplications de matrices dont les tailles seraient au maximum celles des domaines

d'interfaces des différentes parties (multipliées par la dimension de la base).

Enfin, une voie intéressante à explorer, afin de diversifier les types de structures qu'on peut étudier, serait de combiner la forme 1D (pour les structures planes) de la méthode SGFM ou une méthode de calcul de fonctions de Green planes (voir sections 2.2 et 2.3) avec notre méthode. Cela nous permettrait d'étudier des structures composées de régions de dimensionnalités différentes couplées, telles que des puits quantiques plans couplés à des fils ou à des boîtes quantiques. De plus, comme les méthodes de calcul de fonctions de Green planes permettent d'étudier des systèmes en présence d'un champ électrique [23], leur combinaison avec notre méthode permettrait aussi le calcul de fonctions de Green d'hétérostructures 1D et 0D dans un champ électrique.

Chapitre 8

Conclusion

Nous avons développé une méthode de calcul de fonctions de Green d'hétérostructures uni- et zéro-dimensionnelles basée sur le formalisme de "surface Green's function matching" (SGFM) dans un contexte discret. En conséquence de l'utilisation de ce formalisme, notre méthode s'applique à l'étude des propriétés de ces structures liées à des excitations pouvant être décrites par des modèles avec interactions à courte portée (électrons, phonons, ...). Le formalisme SGFM que nous avons utilisé s'applique aux structures supra-périodiques dans deux ou trois dimensions et c'est ce contexte supra-périodique qui nous a permis de développer des méthodes efficaces de calcul des fonctions de Green des domaines du système. Le développement de la méthode a nécessité, premièrement, la dérivation des équations de SGFM dans le cas d'une structure supra-périodique dans deux ou trois dimensions et deuxièmement, le développement des méthodes de calcul des fonctions de Green des domaines interne et externe du système. Le calcul de la fonction de Green du domaine externe, qui doit être dans la forme structurale associée au réseau supra-périodique, se fait par une transformée de Fourier discrète de la fonction de Green du matériau infini (exprimée dans la base irréductible) sur les points du réseau réciproque de la super-cellule. Quant à la fonction de Green du domaine interne, elle doit

être exprimée dans une base de fonctions complètement localisées. Elle est calculée en construisant la matrice Hamiltonien pour un domaine isolé identique au domaine interne et en utilisant directement l'équation de la fonction de Green, ce qui implique seulement l'inversion d'une matrice de taille proportionnelle au nombre d'atomes (ou de chaînes atomiques) du domaine en question.

Nous avons créé un logiciel afin d'utiliser notre méthode pour calculer la structure électronique de réseaux périodiques de fils quantiques semi-conducteurs. Nous avons utilisé ce logiciel pour obtenir le spectre, ainsi que les distributions de densités d'états locales, des états liés de la bande de valence d'un réseau périodique de fils rectangulaires de GaAs dans du AlAs. Le spectre de ce système dont la période est de 60×60 chaînes élémentaires et la taille des fils, de 16×8 chaînes élémentaires, a été effectué en un peu plus de quatre jours avec quatre processeurs d'un *Apple XServe G4* et les distributions de densités d'états locales des 14 états liés ont été calculées en l'équivalent d'une journée et demie avec ces mêmes processeurs. Les résultats obtenus sont qualitativement ceux attendus pour un tel système et montrent que la méthode permet d'étudier autant le spectre discret que continu du système.

Nous concluons que notre méthode est beaucoup moins sensible à la taille de la super-cellule que toutes les autres méthodes de calcul de spectres de systèmes 1D et 0D, ce qui était notre objectif principal. Nous avons d'ailleurs mentionné plusieurs optimisations possibles du logiciel qui pourraient augmenter l'efficacité du calcul des fonctions de Green des domaines et ainsi diminuer encore plus cette sensibilité. La limite de notre méthode est imposée par la méthode SGFM elle-même, qui nécessite l'inversion de matrices de taille proportionnelle au nombre d'atomes (de chaînes atomiques) du domaine de l'interface. Ce domaine étant dépendant de la taille du domaine interne, le calcul SGFM n'est possible, dans un délai raisonnable, que pour des systèmes dont le domaine interne n'est pas trop grand. Nous avons toutefois mentionné qu'il serait probablement possible de repousser cette limite en divisant ce domaine en plusieurs parties et en ef-

fectuant le calcul en plusieurs étapes. Enfin, nous avons mentionné que la combinaison de notre méthode avec les méthodes de calcul de fonctions de Green planes pourrait permettre d'étudier des hétérostructures composées de domaines de dimensionnalités différentes couplées ainsi que des structures 1D et 0D dans un champ électrique. On peut aussi ajouter que notre méthode peut être utilisée pour étudier des alliages désordonnés ou des réseaux désordonnés d'agrégats.

La méthode que nous avons développée comporte deux avantages principaux par rapport aux autres méthodes s'appliquant aux mêmes types de structures. D'abord, elle permet d'obtenir la fonction de Green du système qui contient toute l'information quantique de ce dernier, alors que les autres méthodes ne permettent d'en déterminer que le spectre discret. Ensuite, elle nécessite des ressources informatiques beaucoup plus modestes que les autres méthodes pour étudier un système donné. Cela permet d'étudier, avec les mêmes ressources, certains systèmes qui ne sont pas accessibles aux autres méthodes, entre autres des systèmes composés d'un très grand nombre d'atomes. Ajoutons en terminant que cette méthode pourrait être utilisée pour étudier une grande variété d'hétérostructures et offre donc un grand potentiel du point de vue de ses applications.

Bibliographie

- [1] F. García-Moliner et V. R. Velasco. *Theory of single and multiple interfaces*. Singapore : World Scientific, 1992.
- [2] G. Bastard. Superlattice band structure in the envelope-function approximation. *Physical Review B*, 24 :5693, 1981.
- [3] A. Di Carlo, S. Pescetelli, A. Kavokin, M. Vladimirova, et P. Lugli. Off-resonance $\Gamma - X$ mixing in semiconductor quantum wires. *Physical Review B*, 57 :9770, 1998.
- [4] H. Fu, L.-W. Wang, et A. Zunger. Applicability of the k·p method to the electronic structure of quantum dots. *Physical Review B*, 57 :9971, 1998.
- [5] A. Franceschetti et A. Zunger. Quantum-confinement-induced $\Gamma \rightarrow X$ transition in GaAs/AlAs quantum films, wires, and dots. *Physical Review B*, 52 :14664, 1995.
- [6] A. Di Carlo. Semiconductor Nanostructures. *Physica Status Solidi (b)*, 217 :703, 2000.
- [7] K. A. Mäder et A. Zunger. Empirical atomic pseudopotentials for AlAs/GaAs superlattices, alloys and nanostructures. *Physical Review B*, 50 :17393, 1994.
- [8] C. Lanczos. Iteration method for solution of eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *United States Bureau of Standards – Journal of Research*, 45 :255, 1950.

- [9] G. Grosso, L. Martinelli, et G. Pastori Parravicini. Lanczos-type algorithm for excited states of very-large-scale quantum systems. *Physical Review B*, 51 :13033, 1995.
- [10] R. Haydock, V. Heine, et M. J. Kelly. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 5 :2845, 1972.
- [11] A. Gibson, R. Haydock, et J. P. LaFemina. *Ab initio* electronic-structure computations with the recursion method. *Physical Review B*, 47 :9229, 1993.
- [12] G. Klimeck, F. Oyafuso, R. C. Bowen, T. B. Boykin, T. A. Cwik, E. Huang, et E. S. Vinyard. 3-D atomistic modeling on high performance clusters : multimillion atom simulations. *Superlattices and Microstructures*, 31 :171, 2002.
- [13] L.-W. Wang et A. Zunger. Solving Schrödinger's equation around a desired energy : Application to silicon quantum dots. *Journal of Chemical Physics*, 100 :2394, 1994.
- [14] P. Ordejón. Order- N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics. *Computational Materials Science*, 12 :157, 1998.
- [15] N. Shtinkov, P. Desjardins, R. A. Masut, et S. J. Vlaev. Lateral confinement and band mixing in ultrathin semiconductor quantum wells with step-like interfaces. À paraître dans *Physical Review B* en septembre 2004.
- [16] F. García-Moliner et F. Flores. *Introduction to the theory of solid surfaces*. Cambridge (Eng.), New York : Cambridge University Press, 1979.
- [17] F. García-Moliner, G. Platero, et V. R. Velasco. Surface Green function matching for crystal lattice dynamics. *Surface Science*, 136 :601, 1984.
- [18] L. Fernández-Alvarez, G. Monsivais, S. Vlaev, et V. R. Velasco. Simultaneous surface Green's-function matching for discrete systems with N interfaces. *Surface Science*, 369 :367, 1996.
- [19] M. C. Muñoz, V. R. Velasco, et F. García-Moliner. Electronic structure of AlAs-GaAs superlattices. *Physical Review B*, 39 :1786, 1989.

- [20] M. P. Lopez Sancho, J. M. Lopez Sancho, et J. Rubio. Quick iterative scheme for the calculation of transfer matrices : application to Mo(100). *J. Phys. F : Met. Phys.*, 14 :1205, 1984.
- [21] M. P. Lopez Sancho, J. M. Lopez Sancho, et J. Rubio. Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface Green functions. *J. Phys. F : Met. Phys.*, 15 :851, 1985.
- [22] E. J. Mele et J. D. Joannopoulos. Electronic states at unrelaxed and relaxed GaAs (110) surfaces. *Physical Review B*, 17 :1816, 1978.
- [23] S. J. Vlaev, V. R. Velasco, et F. García-Moliner. Electronic states in graded-composition heterostructures. *Physical Review B*, 49 :11222, 1994.
- [24] S. J. Vlaev, I. Rodriguez-Vargas, L. M. Gaggero-Sager, et V. R. Velasco. An alternative way of calculating the superlattice Green function for discrete media. *Surface Science*, 554 :245, 2004.
- [25] Y. Arakawa, T. Yamauchi, et J. N. Schulman. Tight-binding analysis of energy-band structures in quantum wires. *Physical Review B*, 43 :4732, 1991.
- [26] S. Pescetelli, A. Di Carlo, et P. Lugli. Conduction-band mixing in T- and V-shaped quantum wires. *Physical Review B*, 56 :1668, 1997.
- [27] Y. Fu, M. Willander, E. L. Ivchenko, et A. A. Kiselev. Valley mixing in GaAs/AlAs multilayer structures in the effective-mass method. *Physical Review B*, 47 :13498, 1993.
- [28] E. N. Economou. *Green's functions in quantum physics*. Springer-Verlag, 1979.
- [29] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, et J. D. Dow. A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. *J. Phys. Chem. Solids*, 44 :365, 1983.
- [30] D. J. Chadi. Spin-orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors. *Physical Review*, 16 :790, 1977.
- [31] C. Priester, G. Allan, et M. Lannoo. Band edge deformation potentials in a tight-binding framework. *Physical Review B*, 37 :8519, 1988.

- [32] H. J. Nussbaumer. *Fast Fourier transform and Convolution algorithms*. Springer-Verlag, 1982.
- [33] J. C. Slater et G. F. Koster. Simplified LCAO Method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94 :1598, 1954.
- [34] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, et F. Bassani. Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors : General method and material parameters. *Physical Review B*, 57 :6493, 1998.
- [35] W. A. Harrison. *Elementary electronic structure*. Singapore : World Scientific, 1999.

Annexe A

Méthode des liaisons fortes

A.1 Description générale de la méthode des liaisons fortes

Dans la méthode des liaisons fortes, les fonctions de base sont ce qu'on appelle des sommes de Bloch et sont définies comme

$$\psi_{\mu t}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu j}} \phi_{\mu t}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu j}), \quad (\text{A.1.1})$$

où chaque

$$\phi_{\mu t}(\vec{r} - \vec{R}_{\mu j}) = \langle \vec{r} | \phi_{\mu t j} \rangle \quad (\text{A.1.2})$$

est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de type t ($s, p_x, p_y, p_z \dots$ de spin $+$ ou $-$) centrées sur le site $\vec{R}_{\mu j}$ et les sites atomiques environnant, de sorte que deux fonctions $|\phi_{\mu t j}\rangle$ centrées sur des sites atomiques différents (μ et/ou j différents) soient orthogonales, μ étant l'indice d'un atome du motif du réseau de Bravais du cristal et j , l'indice d'une maille primitive de ce réseau. Les fonctions $|\phi_{\mu t j}\rangle$ centrées sur le même

atome et de types t et t' différents sont, bien sûr, aussi orthogonales. La méthode employée pour former des combinaisons linéaires orthogonales d'orbitales atomiques est la méthode de Löwdin, on appelle donc ces “orbitales” orthogonalisées, des fonctions de Löwdin. Même si cette appellation est quelque peu abusive, on utilisera le mot “orbitale” pour désigner les fonctions $|\phi_{\mu t j}\rangle$.

Pour simplifier, on utilise la notation de Dirac, dans laquelle les sommes de Bloch s'écrivent

$$|\psi_{\mu t \vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu j}} |\phi_{\mu t j}\rangle. \quad (\text{A.1.3})$$

Notons aussi que N est le nombre de mailles primitives du cristal et que l'on pose les conditions aux frontières de Born-von Karman. On montre dans l'annexe B que l'Hamiltonien H est diagonal par rapport à $\vec{k}$ dans la base (A.1.3). L'élément de matrice de H entre deux fonction de cette base est donc

$$\langle \psi_{\mu s \vec{k}} | H | \psi_{\nu t \vec{k}'} \rangle = \delta_{\vec{k} \vec{k}'} H_{\mu s, \nu t}(\vec{k}) = \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\nu t j} - \vec{R}_{\mu s l})} \langle \phi_{\mu s l} | H | \phi_{\nu t j} \rangle. \quad (\text{A.1.4})$$

On montre aussi dans l'annexe B que l'une des deux sommes revient à multiplier la seconde par N , on obtient donc

$$H_{\mu s, \nu t}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\nu j} - \vec{R}_{\mu 0})} \langle \phi_{\mu s 0} | H | \phi_{\nu t j} \rangle. \quad (\text{A.1.5})$$

Dans le modèle de Slater et Koster [33] on suppose que seuls les éléments $\langle \phi_{\mu s 0} | H | \phi_{\nu t j} \rangle$ entre des orbitales centrées sur des atomes voisins sont significatifs. La somme (A.1.5) devient alors une somme sur les plus proches voisins :

$$H_{\mu s, \nu t}(\vec{k}) = \sum_{j \in ppv} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\nu j} - \vec{R}_{\mu 0})} \langle \phi_{\mu s 0} | H | \phi_{\nu t j} \rangle. \quad (\text{A.1.6})$$

De plus, on utilise ce qu'on appelle l'approximation des intégrales à deux centres : on

pose que l'élément $\langle \phi_{\mu s0} | H | \phi_{\nu t j} \rangle$ ne dépend pas des atomes situés au voisinage des sites $\mu 0$ et νj sur lesquels sont centrées les orbitales $|\phi_{\mu s0}\rangle$ et $|\phi_{\nu t j}\rangle$, c'est-à-dire que seuls les potentiels sphériques des deux atomes $\mu 0$ et νj contribuent à l'Hamiltonien dans la région où s'étendent les orbitales $\mu s0$ et $\nu t j$.

Selon la nature des atomes qui composent le solide qu'on veut étudier, on doit choisir une base de fonctions de manière à décrire le mieux possible les électrons de la couche de valence des atomes. Dans le cas des semi-conducteurs III-V et du groupe IV, ces électrons sont de type s et p . Toutefois, ces deux types d'orbitales ne sont pas suffisants pour bien décrire la bande de conduction, entre autre, cette base ne permet pas d'obtenir un gap indirect [29]. On doit donc ajouter d'autres fonctions à la base si on s'intéresse à la bande de conduction. Une base très utilisée est la base $sp^3 s^*$ [29] qui utilise un état excité supplémentaire s^* . On obtient alors un model à 10 bandes ou 20 si on tient compte du spin [31]. Une autre base utilisée pour ces semi-conducteurs est la base $sp^3 d^5 s^*$ [34], qui permet de décrire les masses effectives ainsi que la bande de conduction mieux que la base $sp^3 s^*$, mais rend les calculs plus lourds puisqu'elle contient deux fois plus d'orbitales.

A.2 Hamiltonien dans la base $sp^3 s^*$

Comme dit précédemment, les fonctions de base utilisées dans la méthode de Slater et Koster ne sont pas simplement des fonctions atomiques, mais plutôt des combinaisons linéaires de ces dernières. Toutefois ces combinaisons linéaires conservent les propriétés de symétrie des fonctions qui les composent. Pour dériver les termes de l'Hamiltonien, on utilise donc les fonctions atomiques elles-mêmes. En exprimant les fonctions propres de l'Hamiltonien atomique sans spin par $|l, m\rangle$ (le nombre quantique principal n'est pas

déterminé), les fonctions de la base sp^3s^* sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{r} | s \rangle &= R_s(r), \\
 \langle \vec{r} | p_x \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \langle \vec{r} | (|1, 1\rangle - |1, -1\rangle) \rangle = R_p(r) \frac{x}{r}, \\
 \langle \vec{r} | p_y \rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} \langle \vec{r} | (|1, 1\rangle + |1, -1\rangle) \rangle = R_p(r) \frac{y}{r}, \\
 \langle \vec{r} | p_z \rangle &= \langle \vec{r} | 1, 0 \rangle = R_p(r) \frac{z}{r}, \\
 \langle \vec{r} | s^* \rangle &= R_{s^*}(r).
 \end{aligned} \tag{A.2.1}$$

Dans l'approximation des plus proches voisins, pour déterminer l'élément de matrice de H entre deux sommes de Bloch, il faut connaître l'élément de matrice de H entre une orbitale et les orbitales centrées sur ses plus proches voisins. Ces éléments peuvent être calculés par des méthodes *ab initio* ou empiriques. Dans les méthodes empiriques, ils sont déterminés par lissage, en des points particulier de la zone de Brillouin, avec des structures de bandes calculées par une méthode de "pseudo-potentiel" ou avec des données expérimentales provenant de mesures optiques. Si on s'intéresse aux semi-conducteurs de structure zinc-blende il y a deux atomes dans le motif, soient le cation et l'anion. On ajoute donc un indice c ou a aux orbitales pour indiquer si une orbitale est centrée sur un site de cation ou d'anion, respectivement.

Les éléments de H entre des orbitales situées sur le même site sont supposés non nuls seulement lorsqu'il s'agit de la même orbitale. Ces éléments sont

$$\begin{aligned}
 E_{s^\mu} &= \langle s^\mu | H | s^\mu \rangle, \\
 E_{p_j^\mu} &= \langle p_j^\mu | H | p_j^\mu \rangle, \\
 E_{s^{*\mu}} &= \langle s^{*\mu} | H | s^{*\mu} \rangle,
 \end{aligned} \tag{A.2.2}$$

où $\mu = c, a$ et $j = x, y, z$. Dans un semi-conducteur de structure zinc-blende, chaque

cation a quatre plus proches voisins, des anions, situés aux positions

$$\vec{v}_1 = [111]a_0/4, \quad \vec{v}_2 = [1\bar{1}\bar{1}]a_0/4, \quad \vec{v}_3 = [\bar{1}1\bar{1}]a_0/4 \quad \text{et} \quad \vec{v}_4 = [\bar{1}\bar{1}1]a_0/4. \quad (\text{A.2.3})$$

où a_0 est le paramètre de maille du cristal. Ces vecteurs étant tous reliés par des opérations de rotations appartenant au cristal, les éléments de matrice de H entre les orbitales centrées sur ces positions et l'orbitale centrée sur l'atome central diffèreront uniquement par un signe. Il suffit donc de connaître uniquement l'un d'eux. Les éléments de H entre les différentes orbitales reliées par $\vec{v}_1$ sont

$$\begin{aligned} V_{ss} &= 4\langle s^c | H | s^a \rangle, \\ V_{xx} &= V_{yy} = V_{zz} = 4\langle p_x^c | H | p_x^a \rangle, \\ V_{xy} &= 4\langle p_x^c | H | p_y^a \rangle = 4\langle p_x^c | H | p_z^a \rangle = 4\langle p_y^c | H | p_z^a \rangle, \\ V_{s^c p^a} &= 4\langle s^c | H | p_x^a \rangle = 4\langle s^c | H | p_y^a \rangle = 4\langle s^c | H | p_z^a \rangle, \\ V_{s^a p^c} &= -4\langle p_x^c | H | s^a \rangle, \\ V_{s^{*c} p^a} &= 4\langle s^{*c} | H | p_x^a \rangle, \\ V_{s^{*a} p^c} &= -4\langle p_x^c | H | s^{*a} \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.2.4})$$

où c et a désignent respectivement le cation et l'anion.

Notons qu'il n'y a pas d'éléments de H entre deux fonctions s^* . La raison de cela est que cette orbitale a été ajoutée à la base sp^3 afin d'améliorer la description de la bande de conduction et seuls les paramètres utiles à ce but ont été conservés [29].

Pour connaître les éléments de H où les fonctions de gauche et de droite sont inversées, il suffit d'additionner les parités de ces fonctions. Si la somme est paire, l'élément est le même, et si elle est impaire, il est de signe contraire. Par exemple, $\langle s^a | H | s^c \rangle = \langle s^c | H | s^a \rangle$ et $\langle s^a | H | p_x^c \rangle = -\langle s^c | H | p_x^a \rangle$.

D'autre part, on détermine aussi, d'après les parités selon les axes x , y et z des

fonctions, quels sont les éléments de H entre les orbitales séparés par les vecteurs $\vec{v}_2$, $\vec{v}_3$ et $\vec{v}_4$. D'abord, puisque les orbitales s sont des fonctions paires, les éléments de H entre ces orbitales sont identiques pour tous les vecteurs $\vec{v}_j$. Les éléments de H entre les orbitales p de même orientation sont aussi identiques puisque la somme de leur parité est paire selon les trois axes. Par contre, les éléments de H entre les fonctions s et p et entre des fonctions p d'orientation différentes changent de signe par rapport à ceux de l'équation (A.2.4) lorsque la composante du vecteur selon la direction d'une orbitale p devient négative. Par exemple, $\langle s^c | H | p_y^a \rangle_{\vec{v}_2} = -\langle s^c | H | p_y^a \rangle_{\vec{v}_1} = -V_{scp^a}/4$ et $\langle p_x^c | H | p_y^a \rangle_{\vec{v}_2} = -\langle p_x^c | H | p_y^a \rangle_{\vec{v}_1} = -V_{xy}/4$.

On peut maintenant, d'après l'équation (A.2.4) et les règles précédentes, écrire l'Hamiltonien dans la base sp^3s^* sans spin. Pour simplifier la notation, on écrit l'Hamiltonien comme une "super-matrice" :

$$H = \begin{bmatrix} H_{cc} & H_{ca} \\ H_{ca}^\dagger & H_{aa} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.2.5})$$

où les éléments $H_{\mu\nu}$ sont des matrices qui contiennent les éléments de H entre toutes les sommes de Bloch associées à l'atome μ et celles de l'atome ν . Puisqu'il y a cinq orbitales dans la base, donc cinq sommes de Bloch par atome, ce sont des matrices 5×5 .

Les éléments diagonaux H_{cc} et H_{aa} sont des matrices diagonales puisque les éléments de H entre des orbitales différentes centrées sur le même atome sont posées comme étant nulles et il en est de même pour les éléments de H entre des orbitales différentes centrées sur deux cations ou deux anions différents puisqu'il ne s'agit pas de voisins immédiats. Les éléments de ces matrices sont donc directement les paramètres de l'équation (A.2.2). Si les indices de 1 à 5 correspondent respectivement aux fonctions s , p_x , p_y , p_z , s^* , on

obtient

$$H_{\mu\mu} = \begin{bmatrix} E_{s^\mu} & 0 & \dots\dots\dots & 0 \\ 0 & E_{p^\mu} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{p^\mu} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{p^\mu} & 0 \\ 0 & \dots\dots\dots & 0 & E_{s^{*\mu}} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.2.6})$$

Puisque les éléments de H entre deux orbitales de types r et t situées sur des atomes voisins sont tous proportionnels à V_{rt} , chaque élément de H_{ca} entre deux sommes de Bloch sera proportionnel à l'une des intégrales de l'équation (A.2.4). D'après (A.1.6), les facteurs de proportionnalité sont les sommes des quatre termes de phase $e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_j}$ précédés du signe de l'intégrale associée à $\vec{v}_j$. D'abord, les éléments entre les orbitales de même type et même orientation sont tous égaux pour les quatres vecteurs. Ces éléments ont donc en commun le facteur

$$f_0 = \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_3} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_4} \right) / 4. \quad (\text{A.2.7})$$

Prenons les éléments entre une fonction s et une fonction p_x . D'après la règle énoncée précédemment, les éléments associés à $\vec{v}_3$ et $\vec{v}_4$ seront négatifs. Le facteur devant V_{scp^a} sera donc

$$f_1 = \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_2} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_3} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_4} \right) / 4. \quad (\text{A.2.8})$$

On déduit de la même façon que les facteurs devant V_{scp^a} associés aux éléments entre s et p_y et p_z sont respectivement

$$f_2 = \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_1} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_3} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_4} \right) / 4. \quad (\text{A.2.9})$$

et

$$f_3 = \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_1} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_2} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_3} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{v}_4} \right) / 4. \quad (\text{A.2.10})$$

Les éléments entre les fonctions p_x , p_y et p_z sur le cation et la fonction s sur l'anion ont aussi comme facteurs f_1 , f_2 et f_3 respectivement. De plus, notons que l'élément de H entre une orbitale p sur le cation et une orbitale s sur l'anion reliés par $\vec{v}_1$ est $\langle p_x^c | H | s^a \rangle = -V_{s^a p^c}$. Quand aux éléments entre les orbitales p , d'après la règle ils sont négatifs lorsqu'une seule des composantes du vecteur parallèles aux orbitales est négative. De plus, ces orbitales sont impaires, donc la somme de leurs parités est paire, les éléments de H entre ces orbitales selon $\vec{v}_1$ sont donc tous égaux à V_{xy} . On obtient finalement

$$H_{ca} = \begin{bmatrix} f_0 V_{ss} & f_1 V_{s^c p^a} & f_2 V_{s^c p^a} & f_3 V_{s^c p^a} & 0 \\ -f_1 V_{s^a p^c} & f_0 V_{xx} & f_3 V_{xy} & f_2 V_{xy} & -f_1 V_{s^* a p^c} \\ -f_2 V_{s^a p^c} & f_3 V_{xy} & f_0 V_{xx} & f_1 V_{xy} & -f_2 V_{s^* a p^c} \\ -f_3 V_{s^a p^c} & f_2 V_{xy} & f_1 V_{xy} & f_0 V_{xx} & -f_3 V_{s^* a p^c} \\ 0 & f_1 V_{s^* c p^a} & f_2 V_{s^* c p^a} & f_3 V_{s^* c p^a} & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.2.11})$$

A.3 Hamiltonien dans la base $sp^3 s^*$ avec spin

Un modèle plus réaliste d'états électroniques inclut le couplage spin-orbite qui lève la dégénérescence au maximum de la bande de valence entre les états de moment angulaire total $J = 3/2$ (trous lourds et trous légers) et ceux de moment angulaire $J = 1/2$ (trous "split-off"). Les fonctions de la base $sp^3 s^*$ avec spin sont les fonctions de la base $sp^3 s^*$ sans spin, multipliées par les états propres de S_z (ou de S^2) :

$$|\uparrow\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.3.1})$$

dont les valeurs propres sont, respectivement, $\hbar/2$ et $-\hbar/2$. La base $sp^3 s^*$ avec spin comprend donc 10 fonctions pour chacun des deux atomes du motif. Les états formés

d'une orbitale t avec spin $\uparrow$ ou $\downarrow$ s'écrivent

$$|t \uparrow\rangle = |t\rangle |\uparrow\rangle, \quad |t \downarrow\rangle = |t\rangle |\downarrow\rangle. \quad (\text{A.3.2})$$

Le terme de couplage spin-orbite de l'Hamiltonien s'écrit

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}, \quad (\text{A.3.3})$$

où m est la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière, $\vec{p}$, l'opérateur quantité de mouvement et $\vec{\sigma}$ est défini comme

$$\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) = \left(\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \right), \quad (\text{A.3.4})$$

où σ_x , σ_y et σ_z sont les matrices de Pauli. Notons que l'opérateur de spin est $\vec{S} = \hbar\vec{\sigma}/2$. L'Hamiltonien total s'écrit

$$H = H_0 + H_{so}. \quad (\text{A.3.5})$$

D'après (A.3.5), (A.3.2) et (A.3.3), l'élément de matrice de H entre deux orbitales r et t , avec spins j et l respectivement, est

$$\begin{aligned} \langle rj|H|tl\rangle &= \langle rj|H_0|tl\rangle + \langle rj|H_{so}|tl\rangle \\ &= \langle j|l\rangle \langle r|H_0|t\rangle + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \langle j|\vec{\sigma}|l\rangle \cdot \langle r|\nabla V \times \vec{p}|t\rangle, \\ \langle rj|H|tl\rangle &= \delta_{jl} \langle r|H_0|t\rangle + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma}_{jl} \cdot \langle r|\nabla V \times \vec{p}|t\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.3.6})$$

où les vecteurs $\vec{\sigma}_{jl}$ sont, d'après (A.3.4),

$$\begin{aligned}\vec{\sigma}_{\uparrow\uparrow} &= (0, 0, 1), \\ \vec{\sigma}_{\uparrow\downarrow} &= (1, -i, 0), \\ \vec{\sigma}_{\downarrow\uparrow} &= (1, i, 0), \\ \vec{\sigma}_{\downarrow\downarrow} &= (0, 0, -1).\end{aligned}\tag{A.3.7}$$

Pour simplifier le calcul, on ne tient compte que du terme de couplage spin-orbite entre des orbitales situées sur le même atome et on fait alors l'approximation que le potentiel V est sphérique. On peut ensuite écrire

$$\nabla V \times \vec{p} = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{r} \times \vec{p} = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L}.\tag{A.3.8}$$

L'opérateur de moment cinétique angulaire s'écrit, à l'aide des opérateurs d'échelle, comme

$$\vec{L} = (L_x, L_y, L_z) = \left(\frac{L_+ + L_-}{2}, \frac{L_+ - L_-}{2i}, L_z \right).\tag{A.3.9}$$

Avec

$$L_{\pm}|l, m\rangle = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle\tag{A.3.10}$$

et (A.2.1), on obtient

$$\begin{aligned}L_x|p_x\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{L_+ + L_-}{2} \right) (|1, 1\rangle - |1, -1\rangle) \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hbar}{2} \sqrt{2} |1, 0\rangle - \frac{\hbar}{2} \sqrt{2} |1, 0\rangle \right), \\ L_x|p_x\rangle &= 0,\end{aligned}\tag{A.3.11}$$

$$\begin{aligned}
L_y|p_x\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{L_+ - L_-}{2i} (|1, 1\rangle - |1, -1\rangle) \\
&= -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{\hbar}{2i} \sqrt{2}|1, 0\rangle - \frac{\hbar}{2i} \sqrt{2}|1, 0\rangle \right), \tag{A.3.12}
\end{aligned}$$

$$L_y|p_x\rangle = -i\hbar|1, 0\rangle = -i\hbar|p_z\rangle,$$

$$\begin{aligned}
L_z|p_x\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} L_z (|1, 1\rangle - |1, -1\rangle) \\
&= -\frac{\hbar}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle + |1, -1\rangle), \tag{A.3.13}
\end{aligned}$$

$$L_z|p_x\rangle = i\hbar|p_y\rangle.$$

En faisant de même avec $|p_y\rangle$ et $|p_z\rangle$, on obtient

$$\begin{aligned}
(\nabla V \times \vec{p})|p_x\rangle &= \frac{i\hbar}{r} \frac{dV}{dr} (0, -|p_z\rangle, |p_y\rangle), \\
(\nabla V \times \vec{p})|p_y\rangle &= \frac{i\hbar}{r} \frac{dV}{dr} (|p_z\rangle, 0, -|p_x\rangle), \tag{A.3.14} \\
(\nabla V \times \vec{p})|p_z\rangle &= \frac{i\hbar}{r} \frac{dV}{dr} (-|p_y\rangle, |p_x\rangle, 0).
\end{aligned}$$

Notons que les orbitales s ont un moment cinétique orbital nul, leur contribution au couplage spin-orbite est donc nul. On définit ensuite le paramètre de couplage spin-orbite λ [30] comme

$$\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \langle r | \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} | t \rangle = \delta_{rt} \lambda \tag{A.3.15}$$

Posons $\hbar/4m^2c^2 = A$, de (A.3.14) et (A.3.15), on déduit que

$$\begin{aligned}
 A\langle p_x | (\nabla V \times \vec{p}) | p_x \rangle &= (0, 0, 0), \\
 A\langle p_x | (\nabla V \times \vec{p}) | p_y \rangle &= i(0, 0, -\lambda), \\
 A\langle p_x | (\nabla V \times \vec{p}) | p_z \rangle &= i(0, \lambda, 0), \\
 A\langle p_y | (\nabla V \times \vec{p}) | p_x \rangle &= i(0, 0, \lambda), \\
 A\langle p_y | (\nabla V \times \vec{p}) | p_y \rangle &= (0, 0, 0), \\
 A\langle p_y | (\nabla V \times \vec{p}) | p_z \rangle &= i(-\lambda, 0, 0), \\
 A\langle p_z | (\nabla V \times \vec{p}) | p_x \rangle &= i(0, -\lambda, 0), \\
 A\langle p_z | (\nabla V \times \vec{p}) | p_y \rangle &= i(\lambda, 0, 0), \\
 A\langle p_z | (\nabla V \times \vec{p}) | p_z \rangle &= (0, 0, 0).
 \end{aligned} \tag{A.3.16}$$

Des équations (A.3.6), (A.3.7) et (A.3.16), on trouve que les éléments de matrice non nuls de H_{so} sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 \langle p_x \uparrow | H_{so} | p_y \uparrow \rangle &= -i\lambda, \\
 \langle p_x \downarrow | H_{so} | p_y \downarrow \rangle &= i\lambda, \\
 \langle p_x \uparrow | H_{so} | p_z \downarrow \rangle &= \lambda, \\
 \langle p_z \uparrow | H_{so} | p_x \downarrow \rangle &= -\lambda, \\
 \langle p_y \uparrow | H_{so} | p_z \downarrow \rangle &= -i\lambda, \\
 \langle p_z \uparrow | H_{so} | p_y \downarrow \rangle &= i\lambda.
 \end{aligned} \tag{A.3.17}$$

L'Hamiltonien sp^3s^* avec spin s'écrit alors

$$H = \begin{bmatrix} H_{c\uparrow c\uparrow} & H_{c\uparrow c\downarrow} & H_{ca} & 0 \\ H_{c\uparrow c\downarrow}^\dagger & H_{c\downarrow c\downarrow} & 0 & H_{ca} \\ H_{ca}^\dagger & 0 & H_{a\uparrow a\uparrow} & H_{a\uparrow a\downarrow} \\ 0 & H_{ca}^\dagger & H_{a\uparrow a\downarrow}^\dagger & H_{a\downarrow a\downarrow} \end{bmatrix}, \tag{A.3.18}$$

où les éléments nouveaux par rapport à l'Hamiltonien sans spin sont

$$H_{\mu\uparrow\mu\uparrow} = \begin{bmatrix} E_{s\mu} & 0 & \dots\dots\dots & 0 \\ 0 & E_{p\mu} & -i\lambda_\mu & 0 & 0 \\ 0 & i\lambda_\mu & E_{p\mu} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{p\mu} & 0 \\ 0 & \dots\dots\dots & 0 & E_{s^*\mu} \end{bmatrix}, \quad (\text{A.3.19})$$

$$H_{c\downarrow c\downarrow/a\downarrow a\downarrow} = H_{c\uparrow c\uparrow/a\uparrow a\uparrow}^*, \quad (\text{A.3.20})$$

$$H_{\mu\uparrow\mu\downarrow} = \begin{bmatrix} 0 & \dots\dots\dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_\mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\lambda_\mu & 0 \\ 0 & -\lambda_\mu & i\lambda_\mu & 0 & 0 \\ 0 & \dots\dots\dots & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.3.21})$$

Les intégrales de l'équation (A.2.4) peuvent être exprimées approximativement en fonction d'un ensemble d'intégrales à deux centres notées $rt\alpha$ où r et t sont les types de l'orbitale de gauche et de droite de l'intégrale respectivement et α réfère à une orientation π ou σ (où δ dans le cas d'orbitales d) de ces orbitales par rapport au vecteur reliant leurs centres. Les relations entre les intégrales de (A.2.4) et ces intégrales sont données par Slater et Koster [33] avec la correspondance $V_{rt} = 4E_{rt}$. Si on note l_x , l_y et l_z , les cosinus directeurs, par rapport à x , y et z respectivement, du vecteur reliant les sites sur

lesquels sont centrées les orbitales, pour les fonctions s et p , les relations sont

$$\begin{aligned}
 V_{ss} &= 4ss\sigma, \\
 V_{sx} &= 4l_x(sp\sigma), \\
 V_{xx} &= 4l_x^2(pp\sigma) + (1 - l_x^2)(pp\pi), \\
 V_{xy} &= 4l_xl_y(pp\sigma - pp\pi), \\
 V_{xz} &= 4l_xl_z(pp\sigma - pp\pi).
 \end{aligned} \tag{A.3.22}$$

En notant que les cosinus directeurs sont tous égaux à $1/\sqrt{3}$ pour les vecteurs $\vec{v}_j$ donnés précédemment, on obtient les relations donnant les intégrales $rt\alpha$ à partir des intégrales de (A.2.4) :

$$\begin{aligned}
 ss\sigma &= \frac{V_{ss}}{4}, \\
 sp\sigma &= \frac{\sqrt{3}}{4}V_{sp}, \\
 pp\sigma &= \frac{1}{4}(V_{xx} + 2V_{xy}), \\
 pp\pi &= \frac{1}{4}(V_{xx} - V_{xy}).
 \end{aligned} \tag{A.3.23}$$

L'utilisation des intégrales $rt\alpha$ permet de tenir compte dans l'Hamiltonien des distorsions du réseau lorsque ce dernier est sous contrainte. Les formules de (A.3.22) prennent alors en compte les changements des cosinus directeurs dus aux distorsions. Quant aux modifications de la longueur des liens atomiques, il sont pris en compte par la généralisation de la règle d^{-2} de Harrison [35] :

$$rt\alpha = rt\alpha^{(0)} \left(\frac{d_0}{d} \right)^{\eta_{rt\alpha}}, \tag{A.3.24}$$

où $rt\alpha^{(0)}$ est l'intégrale à deux centres du matériau massif non contraint, d_0 et d sont les distances entre les centres des orbitales sans et avec contraintes et $\eta_{rt\alpha}$ est un exposant

qui dépend des orbitales r et t et de leur orientation relative α . Cet exposant, qui est déterminé empiriquement, est typiquement entre 1.3 et 4.5 pour les orbitales de type s et p dans le cas des semi-conducteurs IV et III-V [34]. En présence de contraintes, on peut calculer les positions atomiques à l'aide de la théorie de l'élasticité classique.

A.4 Hamiltonien dans la représentation par chaînes

Avant de définir un Hamiltonien entre chaînes, définissons d'abord ce qu'on appellera une chaîne principale. Cette dernière est définie de la même manière qu'une couche principale, c'est-à-dire qu'elle est composée d'un groupe de chaînes atomiques de sorte que seuls les éléments de l'Hamiltonien entre chaînes principales adjacentes ou entre une chaîne principale et elle-même sont non nuls. Dans un modèle avec interactions entre premiers voisins uniquement, une chaîne principale peut être constituée d'une seule chaîne atomique, toutefois, puisque les fonctions de Green sont définies entre chaînes élémentaires dans la section 5.2.2, il est plus commode de définir la chaîne principale comme étant une chaîne élémentaire. Dans ce qui suit, on considère le cas d'un semi-conducteur III-V avec la direction $[001]$ prise comme celle des chaînes, une chaîne principale est alors composée d'une chaîne de cations et d'une chaîne d'anions. Afin de définir l'Hamiltonien entre deux chaînes principales, on doit d'abord définir des sommes de Bloch unidimensionnelles :

$$|\psi_{\mu\vec{l}kt}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_1}} \sum_{j=1}^{N_1} e^{ikz_{\mu\vec{l}j}} |\phi_{\mu\vec{l}tj}\rangle, \quad (\text{A.4.1})$$

où μ réfère à une chaîne de cations ou d'anions, le vecteur $\vec{l} = (l_x, l_y)$ désigne la position de la chaîne principale, t est l'indice du type d'orbitale et N_1 est le nombre d'atomes dans une chaîne atomique. Supposons qu'il y a b orbitales dans la base, on peut définir, pour chaque chaîne à l'intérieur d'une chaîne principale, un vecteur contenant les sommes de

Bloch de toutes les orbitales de la base :

$$|\psi_{\mu\vec{l}k}\rangle = \left[|\psi_{\mu\vec{l}k1}\rangle \quad |\psi_{\mu\vec{l}k2}\rangle \quad \dots \quad |\psi_{\mu\vec{l}kb}\rangle \right]. \quad (\text{A.4.2})$$

Finalement, on peut définir un vecteur somme de Bloch pour chaque chaîne principale :

$$|\psi_{\vec{l}k}\rangle = \left[|\psi_{c\vec{l}k}\rangle \quad |\psi_{a\vec{l}k}\rangle \right]. \quad (\text{A.4.3})$$

L'Hamiltonien entre deux chaînes principales s'écrit alors

$$\begin{aligned} H_{\vec{l},\vec{m}}(k) &= \langle \psi_{\vec{l}k} | H | \psi_{\vec{m}k} \rangle = \begin{bmatrix} \langle \psi_{c\vec{l}k} | \\ \langle \psi_{a\vec{l}k} | \end{bmatrix} H \begin{bmatrix} |\psi_{c\vec{m}k}\rangle & |\psi_{a\vec{m}k}\rangle \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \langle \psi_{c\vec{l}k} | H | \psi_{c\vec{m}k} \rangle & \langle \psi_{c\vec{l}k} | H | \psi_{a\vec{m}k} \rangle \\ \langle \psi_{a\vec{l}k} | H | \psi_{c\vec{m}k} \rangle & \langle \psi_{a\vec{l}k} | H | \psi_{a\vec{m}k} \rangle \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{A.4.4})$$

où chaque matrice $\langle \psi_{\mu\vec{l}k} | H | \psi_{\nu\vec{m}k} \rangle$ est une matrice $b \times b$ dont les éléments sont, en utilisant les conditions aux frontières de Born-von Karman (voir l'annexe B),

$$\langle \psi_{\mu\vec{l}kr} | H | \psi_{\nu\vec{m}kt} \rangle = \sum_{j=1}^{N_1} e^{ik(z_{\nu\vec{m}j} - z_{\mu\vec{l}0})} \langle \phi_{\mu\vec{l}r0} | H | \phi_{\nu\vec{m}tj} \rangle. \quad (\text{A.4.5})$$

Dans l'approximation des plus proches voisins, un seul terme de (A.4.5) est non nul. La figure A.1 montre une vue selon la direction $[001]$ de la structure zinc-blende. Des chaînes principales y sont encadrées et indexées de 0 à 6 dans lesquelles les chaînes de cations sont représentées par les cercles pâles et celles d'anions, par des cercles foncés. On remarque que les voisins immédiats des chaînes de cations et d'anions de la chaîne principale 0 se trouvent dans les chaînes 1 à 6. Si la position des cations blancs est $z = 0$, les positions des autres atomes sont $-a_0/4$ pour les anions gris, $a_0/4$ pour les anions noirs et $a_0/2$ pour les cations gris pâles. Les éléments de matrices des Hamiltoniens

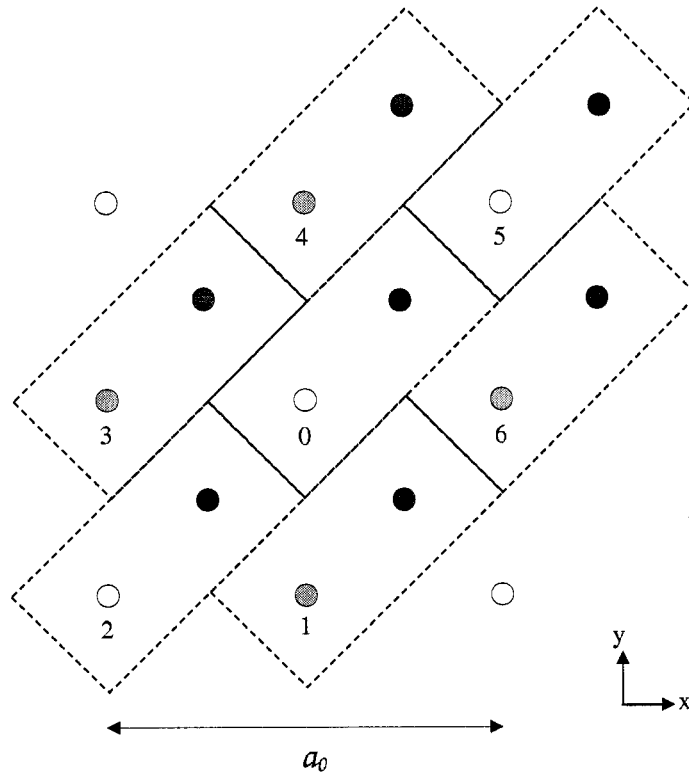


Figure A.1 – Vue de la structure zinc-blende selon la direction $[001]$. Les cercles blancs et gris pâles représentent des chaînes de cations et les cercles gris foncés et noirs, des chaînes d'anions.

entre chaînes voisines seront donc proportionnels aux facteurs de phase

$$f_+ = e^{ika_0/4} \quad \text{et} \quad f_- = e^{-ika_0/4}. \quad (\text{A.4.6})$$

Les quatre Hamiltoniens indépendants sont, en fonction des indices de la figure A.1, H_{00} , H_{01} , H_{02} et H_{03} . Les autres Hamiltoniens sont $H_{04} = H_{01}^\dagger$, $H_{05} = H_{02}^\dagger$ et $H_{06} = H_{03}^\dagger$.

L'Hamiltonien entre les chaînes 0 et 1 est

$$H_{01} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & H_{c0,a1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{c0,a1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.4.7})$$

les indices 1 à 4 de cette super-matrice correspondants, dans l'ordre, à $c \uparrow, c \downarrow, a \uparrow$ et $a \downarrow$. L'anion de la chaîne 1 est à $-a_0/4$ par rapport au cation de la chaîne 0, les éléments de $H_{c0,a1}$ seront donc proportionnels à f_- , en tenant compte des parités des orbitales dans les intégrales à deux centres, on obtient

$$H_{c0,a1} = f_- \begin{bmatrix} V_{ss} & V_{s^c p^a} & -V_{s^c p^a} & -V_{s^c p^a} & 0 \\ -V_{s^a p^c} & V_{xx} & -V_{xy} & -V_{xy} & -V_{s^* a p^c} \\ V_{s^a p^c} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} & V_{s^* a p^c} \\ V_{s^a p^c} & -V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} & V_{s^* a p^c} \\ 0 & V_{s^* c p^a} & -V_{s^* c p^a} & -V_{s^* c p^a} & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.4.8})$$

L'Hamiltonien entre les chaînes 0 et 2 est

$$H_{02} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & H_{c0,a2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{c0,a2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.4.9})$$

L'anion de la chaîne 2 est à $a_0/4$ par rapport au cation de la chaîne 0, les éléments de

$H_{c0,a2}$ seront donc proportionnels à f_+ :

$$H_{c0,a2} = f_+ \begin{bmatrix} V_{ss} & -V_{s^c p^a} & -V_{s^c p^a} & V_{s^c p^a} & 0 \\ V_{s^a p^c} & V_{xx} & V_{xy} & -V_{xy} & V_{s^* a p^c} \\ V_{s^a p^c} & V_{xy} & V_{xx} & -V_{xy} & V_{s^* a p^c} \\ -V_{s^a p^c} & -V_{xy} & -V_{xy} & V_{xx} & -V_{s^* a p^c} \\ 0 & -V_{s^* c p^a} & -V_{s^* c p^a} & V_{s^* c p^a} & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.4.10})$$

L'Hamiltonien entre les chaînes 0 et 3 est

$$H_{03} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & H_{c0,a3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{c0,a3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.4.11})$$

L'anion de la chaîne 3 est à $-a_0/4$ par rapport au cation de la chaîne 0, les éléments de $H_{c0,a3}$ seront donc proportionnels à f_- :

$$H_{c0,a3} = f_- \begin{bmatrix} V_{ss} & -V_{s^c p^a} & V_{s^c p^a} & -V_{s^c p^a} & 0 \\ V_{s^a p^c} & V_{xx} & -V_{xy} & V_{xy} & V_{s^* a p^c} \\ -V_{s^a p^c} & -V_{xy} & V_{xx} & -V_{xy} & -V_{s^* a p^c} \\ V_{s^a p^c} & V_{xy} & -V_{xy} & V_{xx} & V_{s^* a p^c} \\ 0 & -V_{s^* c p^a} & V_{s^* c p^a} & -V_{s^* c p^a} & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.4.12})$$

L'Hamiltonien à l'intérieur d'une même chaîne est

$$H_{00} = \begin{bmatrix} H_{c\uparrow c\uparrow} & H_{c\uparrow c\downarrow} & H_{c0,a0} & 0 \\ H_{c\uparrow c\downarrow}^\dagger & H_{c\downarrow c\downarrow} & 0 & H_{c0,a0} \\ H_{c0,a0}^\dagger & 0 & H_{a\uparrow a\uparrow} & H_{a\uparrow a\downarrow} \\ 0 & H_{c0,a0}^\dagger & H_{a\uparrow a\downarrow}^\dagger & H_{a\downarrow a\downarrow} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.4.13})$$

Enfin, à l'intérieur d'une même couche principale, l'anion est à $a_0/4$ par rapport au cation, $H_{c0,a0}$ est donc proportionnel à f_+ :

$$H_{c0,a0} = f_+ \begin{bmatrix} V_{ss} & V_{scpa} & V_{scpa} & V_{scpa} & 0 \\ -V_{sapc} & V_{xx} & V_{xy} & V_{xy} & -V_{s^*apc} \\ -V_{sapc} & V_{xy} & V_{xx} & V_{xy} & -V_{s^*apc} \\ -V_{sapc} & V_{xy} & V_{xy} & V_{xx} & -V_{s^*apc} \\ 0 & V_{s^*cpa} & V_{s^*cpa} & V_{s^*cpa} & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{A.4.14})$$

Annexe B

Simplification de l'élément de matrice de l'opérateur *Hamiltonien* ou *fonction de Green*

Les représentations spectrales des opérateurs Hamiltonien H et fonction de Green G sont

$$H = \sum_{j\vec{k}} E_{j\vec{k}} |\alpha_{j\vec{k}}\rangle \langle \alpha_{j\vec{k}}|, \quad G(E) = \sum_{j\vec{k}} \frac{|\alpha_{j\vec{k}}\rangle \langle \alpha_{j\vec{k}}|}{E - E_{j\vec{k}}}, \quad (\text{B.1})$$

où les $|\alpha_{j\vec{k}}\rangle$ sont les fonctions propres de H . Ces opérateurs peuvent s'écrire de façon générale

$$O = \sum_{j\vec{k}} F_{j\vec{k}} |\alpha_{j\vec{k}}\rangle \langle \alpha_{j\vec{k}}|, \quad (\text{B.2})$$

où $F_{j\vec{k}}$ est une fonction de $E_{j\vec{k}}$ et de E .

Soit la base de fonctions satisfaisant le théorème de Bloch :

$$|\psi_{\mu\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} |\phi_{\mu l}\rangle, \quad (\text{B.3})$$

où les $|\phi_{\mu l}\rangle$ sont des “orbitales” de Löwdin centrées sur les positions atomiques $\vec{R}_l$, l'indice μ dénotant le type de l'orbitale (par exemple s , p_x , etc). Si la base $|\psi_{\mu \vec{k}}\rangle$ est complète, on peut exprimer les fonctions propres de H comme des combinaisons linéaires de ces fonctions :

$$|\alpha_{j\vec{k}}\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu j} |\psi_{\mu \vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu l} C_{\mu j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} |\phi_{\mu l}\rangle. \quad (\text{B.4})$$

D'après (B.2), l'élément de O entre deux orbitales de Löwdin est

$$\langle \phi_{\lambda m} | O | \phi_{\nu n} \rangle = \sum_{j\vec{k}} F_{j\vec{k}} \langle \phi_{\lambda m} | \alpha_{j\vec{k}} \rangle \langle \alpha_{j\vec{k}} | \phi_{\nu n} \rangle, \quad (\text{B.5})$$

qui peut s'écrire, d'après (B.4) (les $|\phi_{\mu l}\rangle$ sont normalisés),

$$\langle \phi_{\lambda m} | O | \phi_{\nu n} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j\vec{k}} F_{j\vec{k}} C_{\lambda j} C_{\nu j}^* e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}. \quad (\text{B.6})$$

Soit $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$, les vecteurs de base du réseau et N_1 , N_2 et N_3 les nombres de mailles (une maille étant définie par $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ et $\vec{a}_3$) selon ces trois directions respectivement dans une période associée aux conditions de Born-von Karman (BVK). Considérons le site dont la position est

$$\vec{R}_{n'} = \vec{R}_n + pN_1\vec{a}_1 + qN_2\vec{a}_2 + rN_3\vec{a}_3, \quad (\text{B.7})$$

où p , q et r sont des entiers. L'élément de O entre une orbitale quelconque et une orbitale centrée sur ce site est

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\lambda m} | O | \phi_{\nu n'} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{j\vec{k}} F_{j\vec{k}} C_{\lambda j} C_{\nu j}^* e^{i\vec{k} \cdot \{\vec{R}_m - \vec{R}_n - (pN_1\vec{a}_1 + qN_2\vec{a}_2 + rN_3\vec{a}_3)\}} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j\vec{k}} F_{j\vec{k}} C_{\lambda j} C_{\nu j}^* e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} e^{-i\vec{k} \cdot (pN_1\vec{a}_1 + qN_2\vec{a}_2 + rN_3\vec{a}_3)}, \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

où $N = N_1 N_2 N_3$. D'après les conditions de BVK,

$$e^{-i\vec{k} \cdot (pN_1 \vec{a}_1 + qN_2 \vec{a}_2 + rN_3 \vec{a}_3)} = 1, \quad (\text{B.9})$$

on obtient alors

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\lambda m} | O | \phi_{\nu n'} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{j\vec{k}} F_{j\vec{k}} C_{\lambda j} C_{\nu j}^* e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \\ &= \langle \phi_{\lambda m} | O | \phi_{\nu n} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Maintenant, posons le vecteur

$$|\phi_j\rangle = \begin{bmatrix} |\phi_{1j}\rangle & |\phi_{2j}\rangle & \dots & |\phi_{bj}\rangle \end{bmatrix}, \quad (\text{B.11})$$

où b est le nombre de fonctions dans la base, et considérons l'expression

$$O_n(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_n)} \langle \phi_n | O | \phi_j \rangle, \quad (\text{B.12})$$

qui, d'après (B.11), est une matrice $b \times b$. Pour la suite, notons les positions atomiques avec trois indices plutôt qu'un, pour dénoter les composantes selon les trois vecteurs de base du réseau :

$$\vec{R}_{jlm} = j\vec{a}_1 + l\vec{a}_2 + m\vec{a}_3. \quad (\text{B.13})$$

L'expression (B.12) devient alors

$$O_{pqr}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{l=1}^{N_2} \sum_{m=1}^{N_3} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{jlm} - \vec{R}_{pqr})} \langle \phi_{pqr} | O | \phi_{jlm} \rangle. \quad (\text{B.14})$$

Maintenant, si on ajoute 1 aux bornes de l'indice j ainsi qu'à l'indice p , aucune quantité

n'est modifiée dans la somme (B.14), on peut donc écrire

$$O_{pqr}(\vec{k}) = \sum_{j=2}^{N_1+1} \sum_{l=1}^{N_2} \sum_{m=1}^{N_3} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{jlm} - \vec{R}_{(p+1)qr})} \langle \phi_{(p+1)qr} | O | \phi_{jlm} \rangle. \quad (\text{B.15})$$

Considérons maintenant la dernière valeur de j , d'abord on a

$$\vec{R}_{(N_1+1)lm} = \vec{R}_{1lm} + N_1 \vec{a}_1 \quad (\text{B.16})$$

et, avec la condition de BVK,

$$e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{(N_1+1)lm} - \vec{R}_{(p+1)qr})} = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{1lm} - \vec{R}_{(p+1)qr} + N_1 \vec{a}_1)} = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{1lm} - \vec{R}_{(p+1)qr})}. \quad (\text{B.17})$$

Ensuite, d'après (B.10) (avec (B.7)), on a que

$$\langle \phi_{(p+1)qr} | O | \phi_{(N_1+1)lm} \rangle = \langle \phi_{(p+1)qr} | O | \phi_{1lm} \rangle, \quad (\text{B.18})$$

on peut donc remplacer $j = N_1 + 1$ par $j = 1$ dans le terme de droite de (B.15) et on obtient

$$\begin{aligned} O_{pqr}(\vec{k}) &= \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{l=1}^{N_2} \sum_{m=1}^{N_3} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{jlm} - \vec{R}_{(p+1)qr})} \langle \phi_{(p+1)qr} | O | \phi_{jlm} \rangle \\ &= O_{(p+1)qr}(\vec{k}). \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Donc, quels que soient p , q et r , la somme (B.14) est la même. Pour la suite, on écrira simplement

$$O(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_n)} \langle \phi_n | O | \phi_j \rangle, \quad (\text{B.20})$$

où n est n'importe quel indice entre 1 et N .

Posons maintenant le vecteur $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ contenant les sommes de Bloch (B.3) pour tous

les μ , l'élément de matrice de O entre un $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ et un $|\psi_{\vec{k}'}\rangle$ est

$$\langle \psi_{\vec{k}} | O | \psi_{\vec{k}'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_j} \langle \phi_l | O | \phi_j \rangle, \quad (\text{B.21})$$

qu'on peut réécrire comme

$$\langle \psi_{\vec{k}} | O | \psi_{\vec{k}'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_l} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_l)} \langle \phi_l | O | \phi_j \rangle, \quad (\text{B.22})$$

où on a simplement inséré $e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_l} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_l} = 1$. Or, d'après (B.20), la somme sur j de (B.22) ne dépend pas de l et est égale à $O(\vec{k}')$, ce qui donne

$$\langle \psi_{\vec{k}} | O | \psi_{\vec{k}'} \rangle = \frac{1}{N} O(\vec{k}') \sum_{l=1}^N e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_l}. \quad (\text{B.23})$$

Or, d'après les conditions aux frontières de BVK,

$$\sum_{l=1}^N e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_l} = N \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (\text{B.24})$$

et on obtient finalement

$$\langle \psi_{\vec{k}} | O | \psi_{\vec{k}'} \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} O(\vec{k}) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_n)} \langle \phi_n | O | \phi_j \rangle. \quad (\text{B.25})$$

$O(\vec{k})$ est donc une projection dans l'espace réciproque de l'opérateur O .

Annexe C

Série de Fourier d'un delta de Dirac

Soit un réseau composé d'une cellule périodique définie par les vecteurs $\vec{u}$, $\vec{v}$ et $\vec{w}$ (qui n'est pas nécessairement la maille primitive de Bravais d'un cristal). On représente n'importe quel point du réseau par le vecteur

$$\vec{r}_{jlm} = j\vec{u} + l\vec{v} + m\vec{w}, \quad j, l \text{ et } m \text{ entiers.} \quad (\text{C.1})$$

On veut déterminer la série de Fourier d'un delta de Dirac à l'intérieur d'une zone de Brillouin associée à cette cellule, c'est-à-dire les coefficients c_{jlm} tels que

$$\delta(\vec{k}) = \sum_{j,l,m=-\infty}^{\infty} c_{jlm} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jlm}}, \quad \vec{k} \in ZB. \quad (\text{C.2})$$

Le volume d'une zone de Brillouin étant $(2\pi)^3/\Omega$, où Ω est le volume de la cellule, ces coefficients sont

$$c_{jlm} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d^3k \delta(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jlm}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \quad (\text{C.3})$$

Maintenant, si on considère la série de (C.2) sur tout l'espace réciproque, il s'agit d'un réseau de deltas de Dirac sur les points du réseau réciproque. Si on écrit les vecteurs de

base du réseau réciproque comme $\vec{K}_1$, $\vec{K}_2$ et $\vec{K}_3$ ($\vec{K}_1 = 2\pi \vec{v} \times \vec{w}/\Omega$, ...), on peut écrire

$$\sum_{j,l,m=-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jlm}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_{p,q,r=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{k} - \vec{K}_{pqr}), \quad \vec{K}_{pqr} = p\vec{K}_1 + q\vec{K}_2 + r\vec{K}_3. \quad (\text{C.4})$$

Notons que

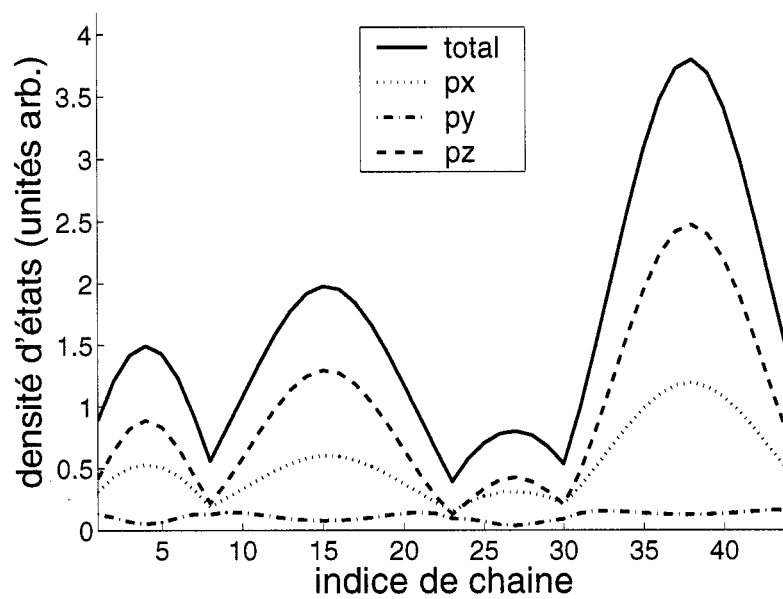
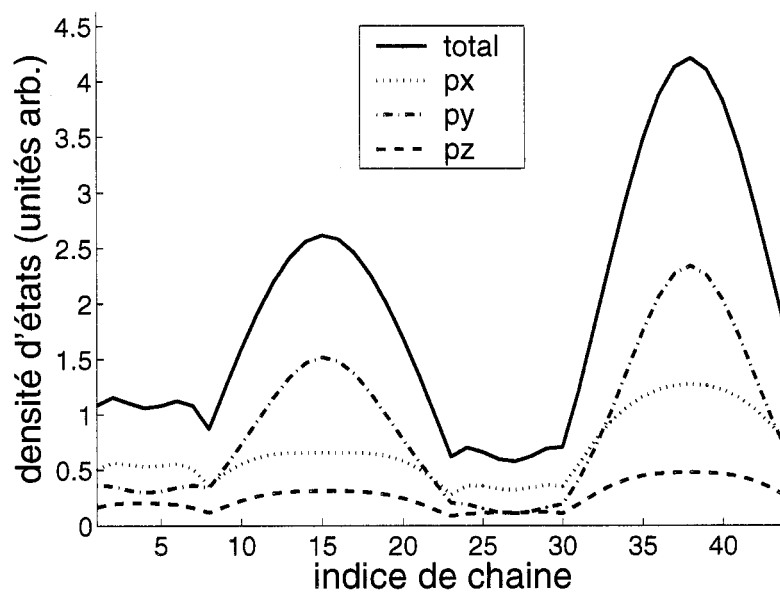
$$\sum_{j,l,m=-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{jlm}} = \int d^3r e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{j,l,m=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{jlm}), \quad (\text{C.5})$$

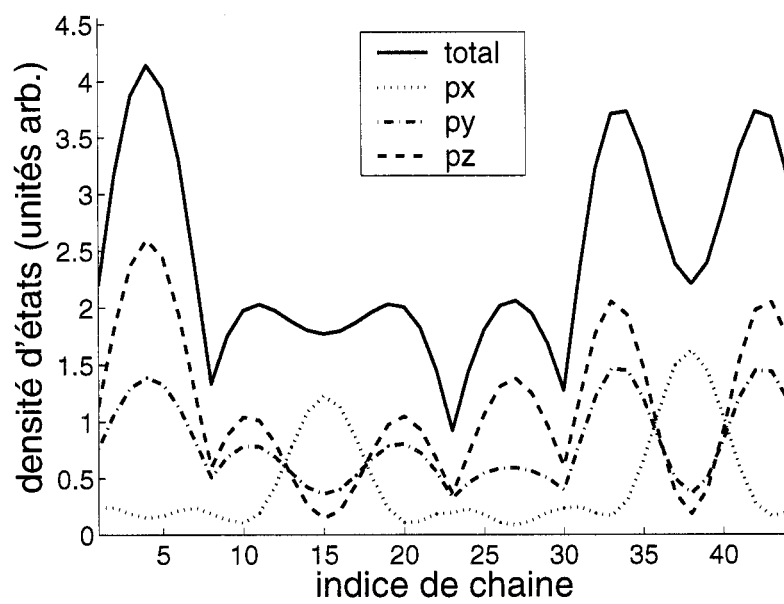
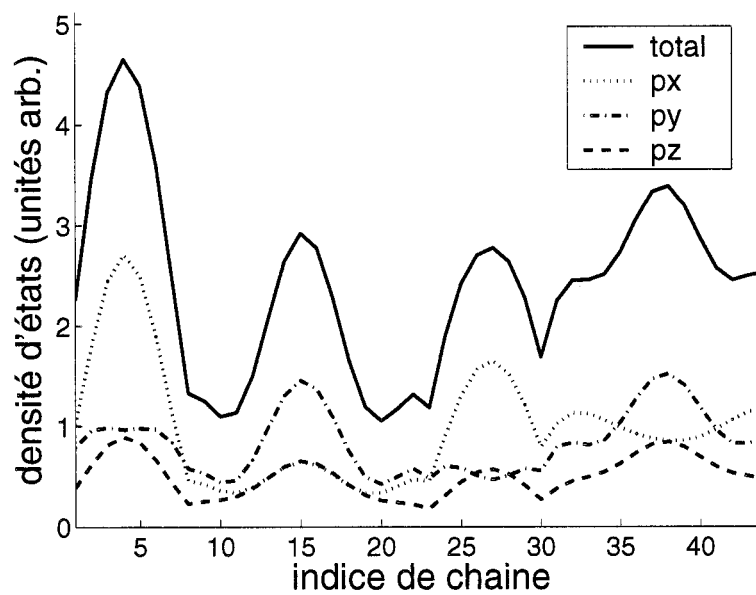
la partie de gauche de (C.4) est donc simplement la transformée de Fourier du réseau, défini par des deltas de Dirac, soit la définition du réseau réciproque.

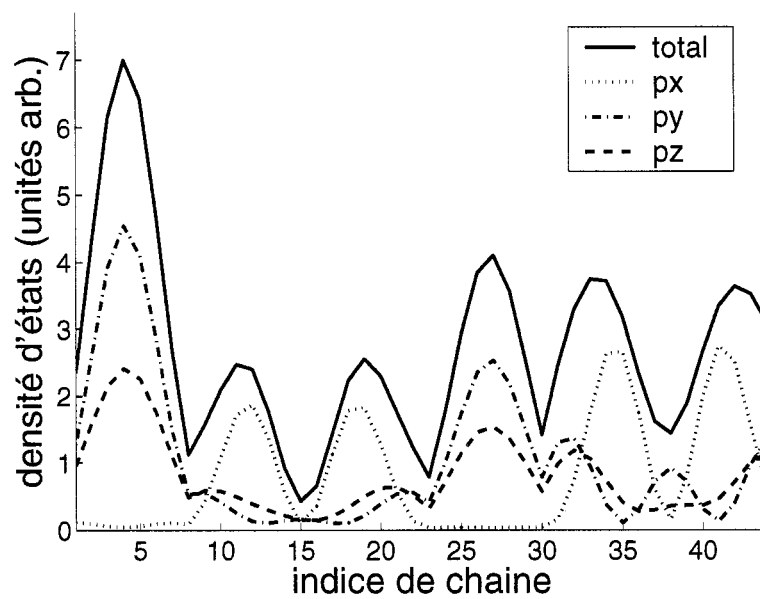
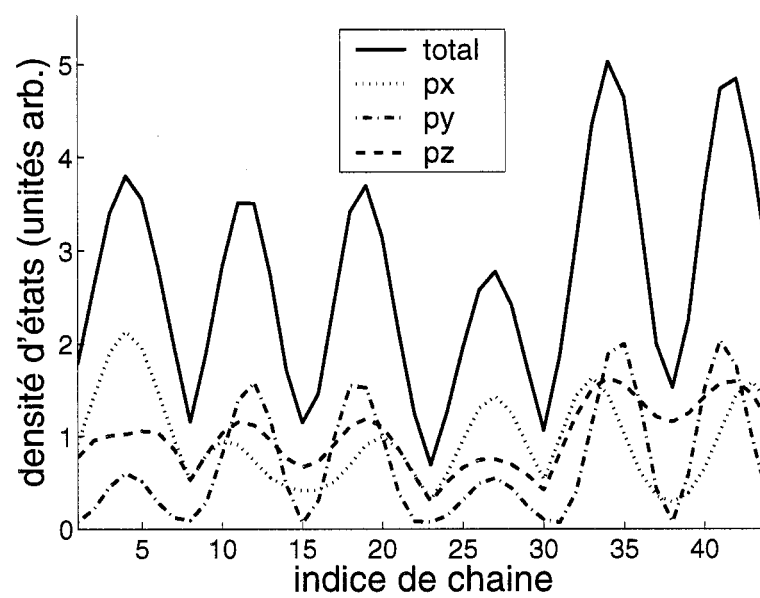
Annexe D

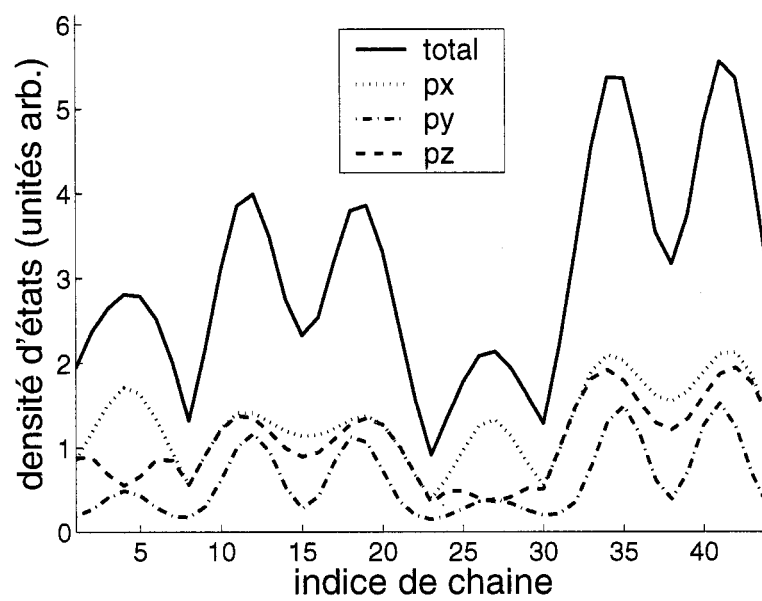
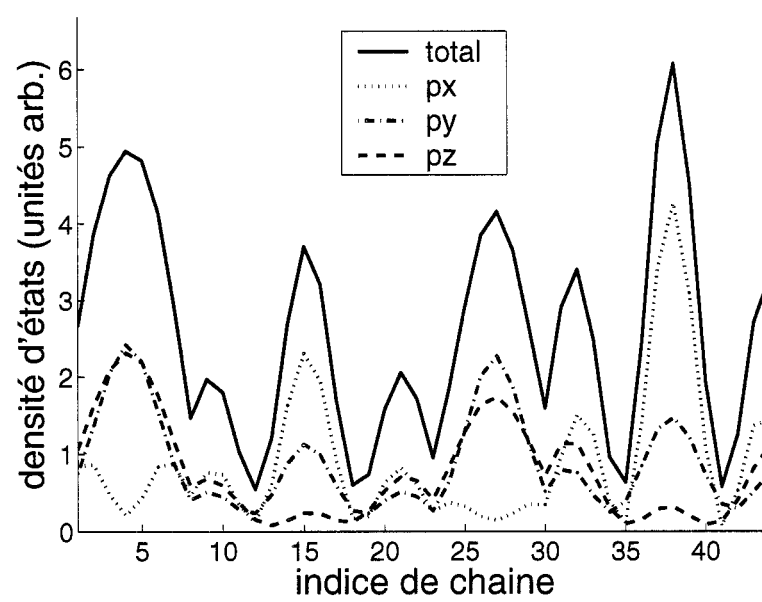
Contributions des orbitales p aux densités d'états des états liés du fil quantique

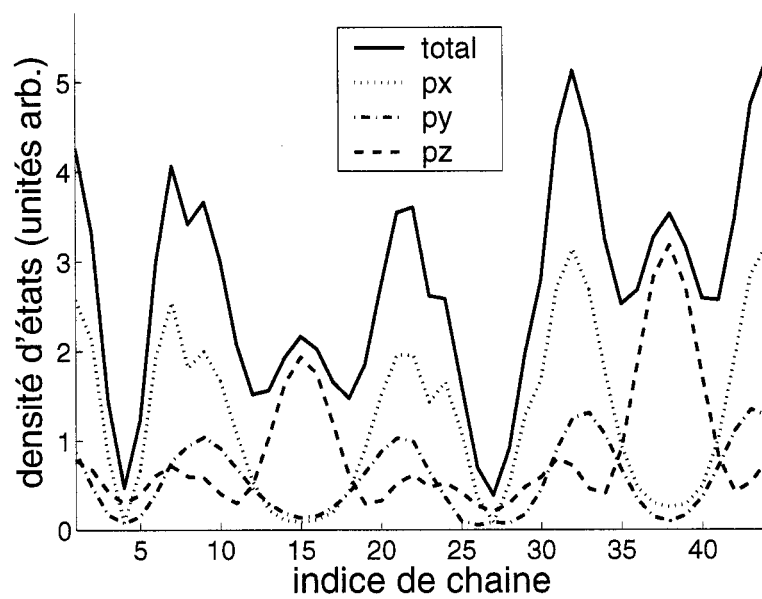
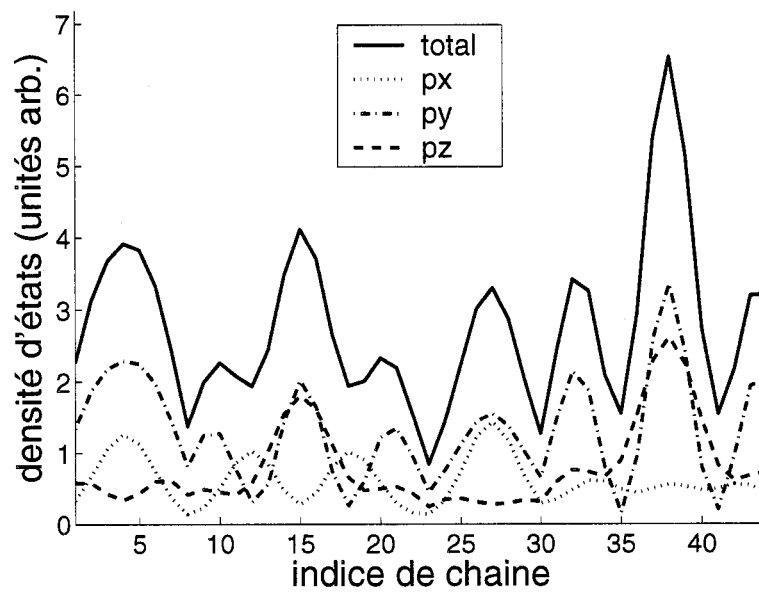
Voici les contributions des orbitales p_x , p_y et p_z à la densité d'états des chaînes du domaine interne de l'interface pour tous les états liés de la bande de valence pour la structure étudiée au chapitre 6. Les énergies sont données par rapport à l'échelle de la figure 6.2 et la position dans l'interface des chaînes 1 à 44 est indiquée sur la figure 6.4.

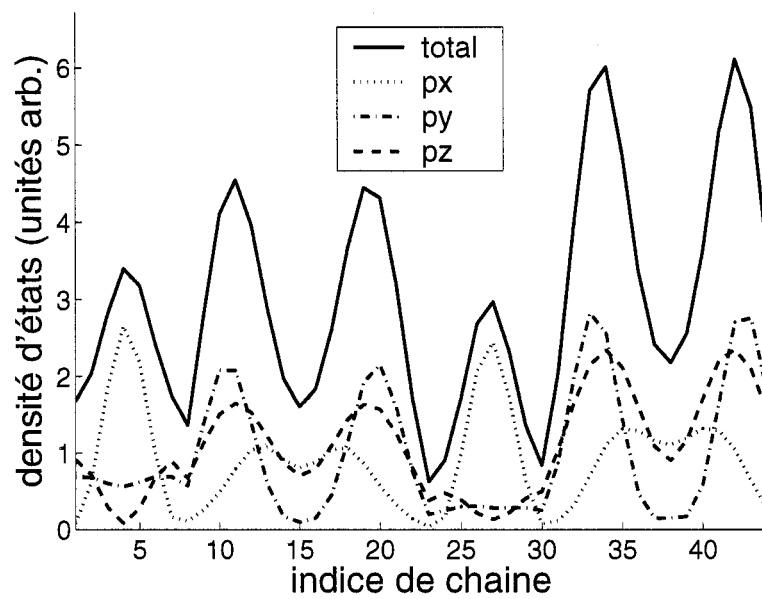
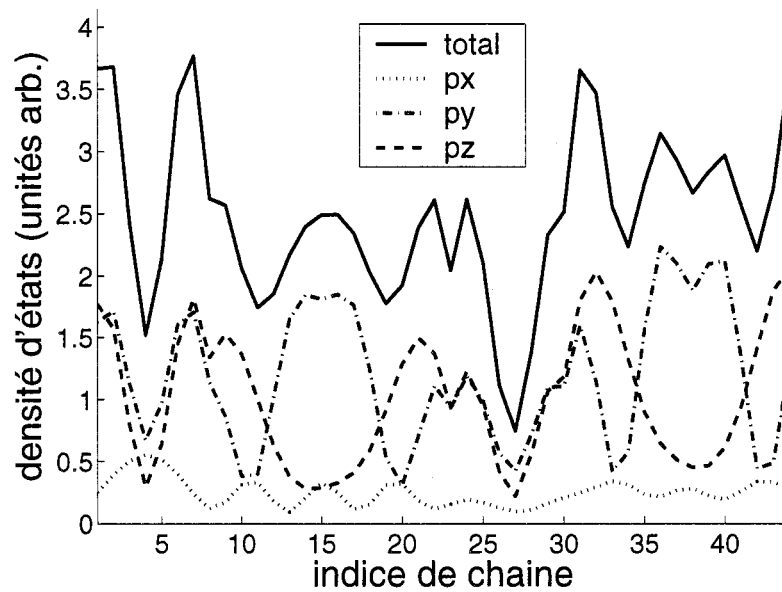
(a) $E=0.400$ eV(b) $E=0.354$ eV

(c) $E=0,322$ eV(d) $E=0,276$ eV

(e) $E=0,238$ eV(f) $E=0,181$ eV

(g) $E=0,171$ eV(h) $E=0,133$ eV

(i) $E=0,113$ eV(j) $E=0,102$ eV

(k) $E=0,086$ eV(l) $E=0,059$ eV

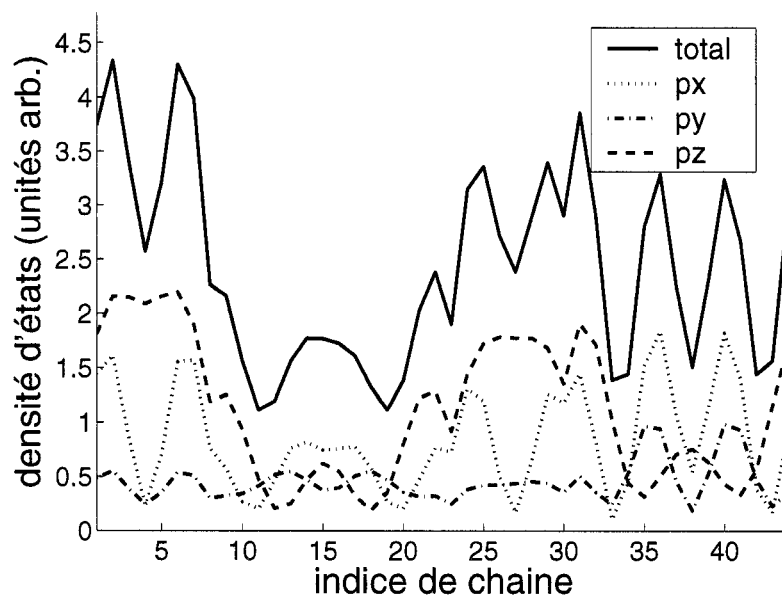
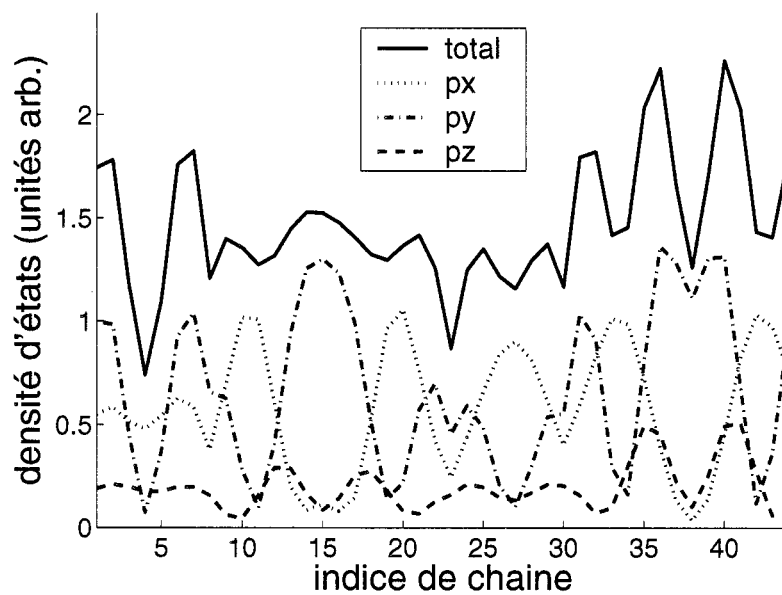
(m) $E=0,046$ eV(n) $E=0,019$ eV

Figure D.1 – Contributions des orbitales p aux états liés de la bande de valence du fil quantique. Ces densités d'états sont celles de la partie interne du domaine de l'interface du fil.