

METHODE DES PSEUDOPOTENTIELS

2.1. Introduction

La technique du pseudopotentiel, introduite pour la première fois par Fermi (1934) s'est avérée très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Hellmann a proposé par suite une approximation du pseudopotentiel utilisé dans les métaux alcalins. Plusieurs autres suggestions sont apparues dans la littérature des états solides mais c'est à partir des années cinquante que la théorie de la matière condensée a connu une évolution rapide. Le pseudopotentiel a été utilisé pour première fois en 1958 pour le calcul de la relation de dispersion $E(k)$ et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques.

Une variante de cette méthode appelée, méthode empirique du pseudopotentiel, utilise les données expérimentales telles que le spectre de réflexion ou encore le spectre de la partie imaginaire du constant diélectrique. Deux variantes de cette méthode ont pris naissance :

1. la première, appelée méthode du pseudo-potentiel local, qui ne tient pas compte de l'effet du cœur ionique,
2. la seconde, appelée méthode du pseudo-potentiel non local, qui prend en considération l'effet du cœur ionique.

2.2. Concept du pseudopotentiel

Dans un atome ou dans un solide le potentiel agissant sur un électron de valence est très attractif à l'intérieur du cœur (Fig. 1). Dans cette région, la fonction d'onde oscille rapidement (Fig. 2.c), ce qui se traduit par une énergie cinétique élevée, où l'énergie potentielle est très faible, ou bien comme une manifestation du principe de Pauli qui exige que la fonction d'onde soit orthogonale aux orbitales des électrons du cœur.

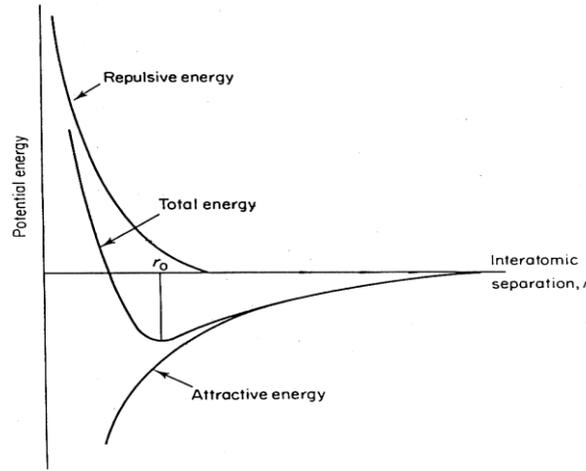


Fig. 1. Potentiel d'interaction de deux atomes en fonction de la distance atomique.

La fonction d'onde réelle ψ est composée d'une partie lisse qui peut être développée en ondes planes et une partie qui peut être développée en une somme des états du cœur Φ_c c'est-à-dire :

$$\psi = \Phi + \sum_{\alpha} \alpha_c \Phi_c \quad (1)$$

Reportons cette expression dans l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2)$$

Nous aboutissons à la pseudo-équation d'onde, qui aura comme caractéristiques :

- La faiblesse du potentiel, c'est le pseudo potentiel.
- L'absence des oscillations à l'intérieur du cœur figure (.2.c).

Des transformations mathématiques de l'équation (1), nous amènent à écrire :

$$H\Phi + \sum_c \Phi_c (E - E_c) \langle \Phi_c | \Phi \rangle = E\Phi \quad (3)$$

Dans laquelle la sommation s'étend sur tous les états du cœur saturés, elle représente un opérateur non local agissant sur la partie Φ de la fonction d'onde. Cet opérateur est comme un potentiel purement répulsif V_R puisque les termes d'orthogonalisation ont l'effet de maintenir les électrons de valence à l'exercice du cœur (principe de Pauli).

$$V_R = \sum_c (E - E_c) \Phi_c \langle \Phi_c | \Phi \rangle \quad (4)$$

Par suite l'équation (3) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_{ps} \right] \Phi = E\Phi \quad (5)$$

Où :

$$V_{PS} = V_R + V_C \quad (6)$$

avec V_C : Le potentiel ionique du cœur, il est puissant et négatif, tandis que V_R est un potentiel répulsif positif, leur sommation réduit ainsi la valeur de V_{ps} . La petitesse de V_{ps} (pseudopotentiel) rend la méthode extrêmement avantageuse (réduction des complications de calcul).

Généralement la relation (5) s'écrit comme suit :

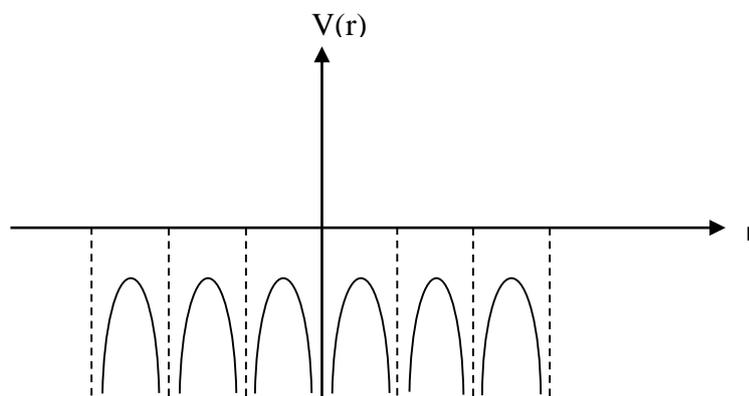
$$H_{sp}\Phi = E\Phi \quad (7)$$

3. Méthode des pseudopotentiel

La méthode du pseudopotentiel est basée principalement sur des données expérimentales telles que l'analyse des paramètres cristallins au rayons X, la réflexion et l'absorption des cristaux. Il existe deux sortes de pseudopotentiel : le pseudo potentiel local (EPM local) et le pseudo potentiel non local (EPM non local) dont le développement sera donné ci-après.

3.1. Méthode du pseudopotentiel local

Cette méthode empirique est très exploitée dans le calcul des structures de bandes des semiconducteurs. Elle ne tient pas compte de la dépendance énergétique du pseudo potentiel avec les états du moment angulaire représentant les états du cœur.



(a) Potentiel cristallin

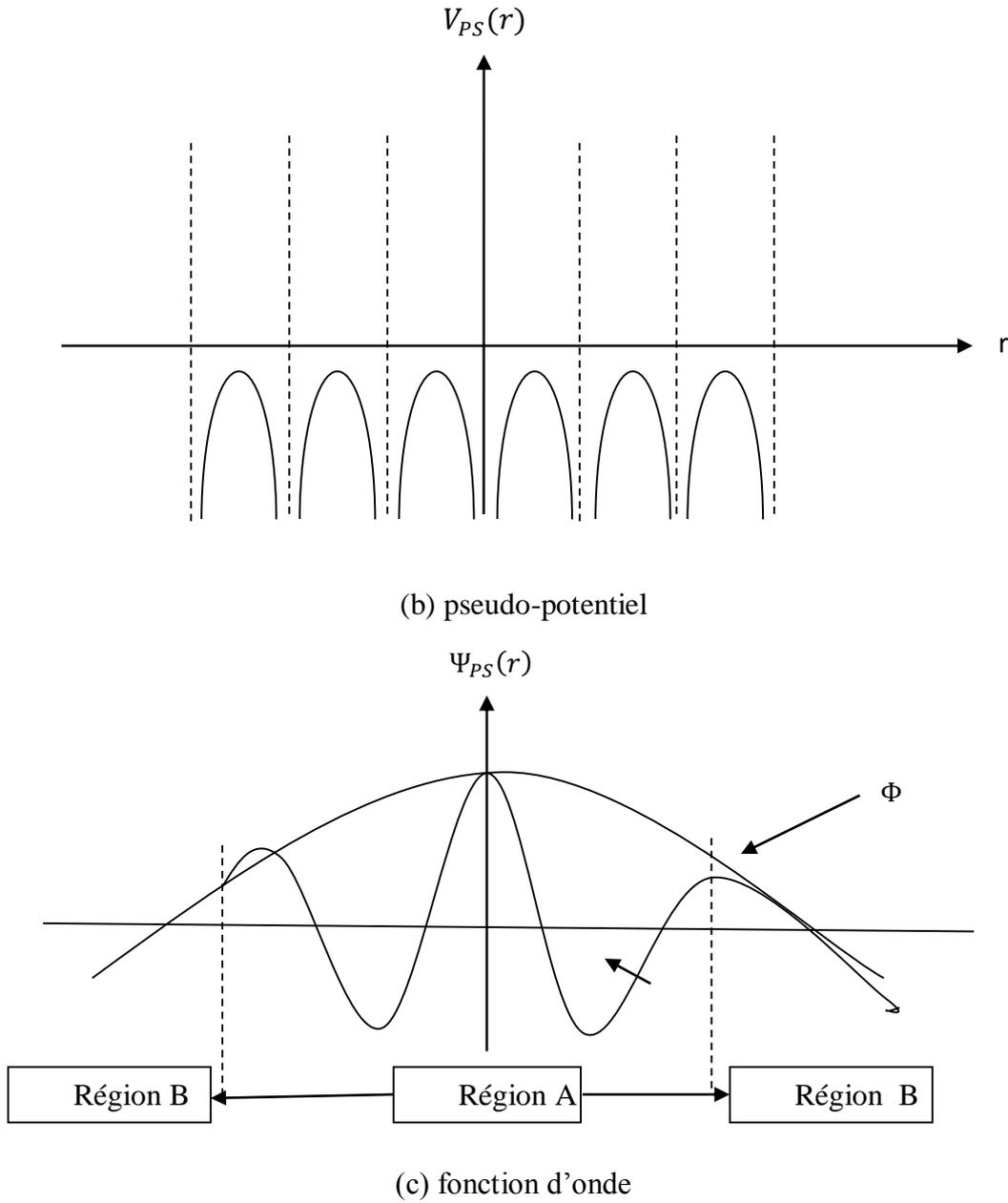


Fig. .2. La fonction d'onde et le potentiel

Dans cette approche le pseudo potentiel d'onde d'un électron de valence est donné par :

$$H_{PS}\Phi_{nk}(r) = E_n(k)\Phi_{nk}(r) \quad (8)$$

avec :

$$H_{PS} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{PS} \quad (9)$$

et Φ_{nk} est développée sur la base des fonction d'ondes planes :

$$\Phi_{nk}(r) = \sum_m C_m(k) \exp[i(k + G_m)r] \quad (10)$$

Où la convergence est déterminée par le vecteur du réseau réciproque G , et les E_n sont les solutions de l'équation séculaire donnée par :

$$\langle \Phi_G | H - E | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle - E_n(k) \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle = 0 \quad (11)$$

ou alors pour :

$$H = T + V_{PS}$$

$$\langle \Phi_G | H - E | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle + \langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle - E_n(k) \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle = 0 \quad (12)$$

avec :

$$\langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \delta_{GG'} \quad (13)$$

Il nous reste donc à déterminer : $\langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle$

$$\langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | V_{PS}^L | \Phi_{G'} \rangle + \langle \Phi_G | V_{PS}^{NL} | \Phi_{G'} \rangle \quad (14)$$

avec :

$$\langle \Phi_G | V_{PS}^L | \Phi_{G'} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp(-i(k+r)r) V(r) \exp(i(k+G')r) d^3r \quad (15)$$

$$= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(r) \exp[-i(G-G')r] d^3r = V(G-G')$$

Posons

$$(G - G') = q$$

D'où :

$$V_{PS}^L = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(r) \exp(-iqr) d^3r \quad (16)$$

Dans le cas de cette approximation, le pseudopotentiel total du cristal est supposé être la superposition des pseudopotentiels atomiques V_i , à des sites R_n . Ces pseudopotentiels possèdent une symétrie sphérique

$$V_{PS}^L(r) = \sum_n^m \sum_i^l V_i(r - R_n - T_i) \quad (17)$$

m : nombre de maille élémentaires dans le solide.

l : nombre d'atomes par maille élémentaire.

R_n : vecteur de translation dans le réseau réel.

T_i : vecteur de position liant deux atomes dans la maille unitaire.

On remarque que le pseudopotentiel est une simple fonction de position, ce qui caractérise sa localité. La périodicité du cristal permet d'écrire la transformée de Fourier sous la forme :

$$V(G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{PS}^L(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3r \quad (8)$$

Ω : étant le volume du cristal.

La structure diamant possède deux atomes par motif, donc $\Omega = 2N\Omega_a$, où Ω_a et N représentent le volume atomique et le nombre de maille respectivement.

En remplaçant (17) dans (2-18) et si $q = G$, nous aboutissons à :

$$V(G) = \frac{1}{2N} \sum_n \exp[-i(G \cdot R_i)] \sum_i \exp[-i(G \cdot T_i)] \frac{1}{\Omega_a} \int V_i(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3r \quad (2.19)$$

Puisque le potentiel cristallin est la somme des pseudopotentiels atomiques locaux, ce potentiel peut s'exprimer en fonction des facteurs de forme atomiques.

$$V_a(G) = \frac{1}{\Omega_a} \int V_a(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3r \quad .20)$$

Ces facteurs de forme peuvent être déterminés à partir des gaps optiques expérimentaux, raison pour laquelle cette méthode est dite empirique.

Un enchaînement mathématique de la relation .19), va amener à écrire :

$$V(G) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \exp[-i(G \cdot T_i)] V_a(G) \quad (21)$$

Où l'indice de la sommation i varie de 1 à 2 pour les semiconducteurs de type A^NB^{8-N}.

Finalement (21) devient :

$$V(G) = \frac{1}{2} \{ \exp[-i(G.T_1)]V_1(G) + \exp[-i(G.T_2)]V_2(G) \} \quad (22)$$

Où :

$V_G^S = \frac{1}{2} [V_1(G) + V_2(G)]$: représente le facteur de forme symétrique

$V_G^A = \frac{1}{2} [V_1(G) - V_2(G)]$: représente le facteur de forme antisymétrique

Avec ces deux dernières expressions, la relation (22) devient :

$$V(G) = \frac{1}{2} \left[\begin{array}{l} V_G^S \{ \exp[-i(G.T_1)] + \exp[-i(G.T_2)] \} \\ + V_G^A \{ \exp[-i(G.T_1)] - \exp[-i(G.T_2)] \} \end{array} \right] \quad (23)$$

Où : T1 et T2 représentent les positions des deux atomes.

Pour le cas de la structure diamant, les deux atomes sont identiques, donc :

$$\begin{aligned} T_1 = T = \left(\frac{a}{8}\right) (1,1,1) \text{ et } T_2 = -T = -\left(\frac{a}{8}\right) (1,1,1) \\ V_1 = V_2 = 1/2V^S \\ V^A = 0 \end{aligned}$$

et l'expression (23) est mise sous la forme :

$$V(G) = V_G^S \cos(G.T) + i V_G^A \sin(G.T) \quad (24)$$

avec : $\cos(G.T) = S^S(G)$ et $\sin(G.T) = S^A(G)$ représentent les facteurs de structure symétrique et antisymétrique respectivement.

De la relation :

$$V_G = \sum_{\alpha} S^{\alpha}(G) V^{\alpha}(G) \quad (25)$$

que l'on peut reporter dans la relation traduisant le pseudopotentiel :

$$V_{PS}^L = \sum_{|G|} V(G). \exp[i(G.R)] \quad (26)$$

Puisque le pseudo potentiel total du cristal a été identifié, la pseudofonction d'onde (10) qui a la forme de la fonction de Bloch, nous permet d'écrire l'équation séculaire sous la forme

suivante :

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \delta_{GG'} + V_G^S \cos(G.T) + \\ i V_G^A \sin(G.T) - E_n(k) \delta_{GG'} \end{vmatrix} C_{nk}(G) = 0 \quad (27)$$

Cette équation séculaire possède une solution si et seulement si le déterminant est nul. C'est-à-dire

$$\det \| H_{GG'}(k) - E_n(k) \delta_{GG'} \| = 0 \quad (28)$$

Où :

$$H_{GG'} = -\frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \delta_{GG'} + V^\alpha (|G - G'|) S^\alpha (G - G') \quad (.29)$$

La convergence rapide de cette équation séculaire s'effectue à partir de $|G| < |G_0| \left(\frac{2\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} (11)^{\frac{1}{2}}$, parce que le pseudopotentiel s'annule pour les valeurs supérieures à G.

Il suffit donc de connaître trois facteurs de forme pour la structure diamant qui possède un centre de symétrie :

$$V^S(111) = V_3^S$$

$$V^S(220) = V_8^S$$

$$V^S(311) = V_{11}^S$$

Mais pour la structure zinc-blende, en plus de ses facteurs de forme, on a besoin de trois autres facteurs de forme antisymétriques :

$$V^A(111) = V_3^A$$

$$V^A(200) = V_4^A$$

$$V^A(311) = V_{11}^A$$

Après la résolution de l'équation de Schrödinger, la structure de bande obtenue peut être utilisée pour calculer une fonction de réponse du cristal. La fonction de réponse calculée sera comparé à l'expérimental. Si la valeur théorique ne coïncide pas avec la valeur expérimentale, nous procédons alors à un réajustage des facteurs de forme V(G).

Une fois les facteurs de forme exacts sont déterminés, nous obtenons alors le vrai pseudopotentiel.

Les facteurs de forme contiennent l'information sur les interactions électroniques. Les facteurs de structure contiennent l'information relative à la géométrie structurale du système considéré.

Dans le tableau 1, nous donnons les facteurs de forme de l'InAs et du GaAs cristallisant dans la phase zinc-blende.

Tableau .1. Facteurs de forme de l'InAs et du GaAs.

	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
InAs	-0.182147	0.00	0.047107	0.094714	0.05	0.03
GaAs	-0.2396	0.0126	0.0600	0.0700	0.0500	0.0100

En parcourant ce tableau certaines remarques s'imposent :

1. Le signe du facteur de forme symétrique est positif ou négatif, selon que l'anion ou le cation occupe la position centrale (0,0,0). Communément, c'est le cation qui occupe cette position. Il en est de même pour le facteur de forme antisymétrique.
2. Les valeurs des facteurs de forme sont faibles et commencent à décroître en valeur absolue suivant des valeurs croissantes de \mathbf{G} .
3. Le facteur de forme antisymétrique $V_A(3)$ est lié de façon intime au caractère ionique.