



RAPPORT DE STAGE DE 3ÈME ANNÉE
RAPPORT DE STAGE DE MASTER

Propriétés optiques non-linéaires des surfaces : théorie et
simulations numériques

Auteur :
Nicolas TANCOGNE-DEJEAN

Maitre de stage :
Valérie VÉNIARD



Mars-Septembre 2012

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier ma tutrice Valérie Vénard pour sa disponibilité remarquable, ses conseils avisés tout au long de ce stage et pour m'avoir permis d'effectuer mon stage au sein du Laboratoire des Solides Irradiés.

Je souhaite remercier Lucia Reining, directrice du groupe de spectroscopie théorique du Laboratoire des Solides Irradiés pour m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Mes remerciements vont également à tous les membres permanents du groupe qui m'ont permis d'effectuer ce stage dans une bonne ambiance et qui ont facilité mon intégration au sein du groupe. Enfin je remercie aussi Matteo Bertocchi, Matteo Guzzo, Lorenzo Sponza ainsi que tous les autres thésards et les post-doctorants pour les moments que nous avons partagés.

Table des matières

1 Propriétés de l'état fondamental	1
1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	1
1.2 Méthode des liaisons fortes (Tight-Binding)	4
2 Réponse optique des matériaux	10
2.1 Réponse linéaire des matériaux	11
2.2 Réponse non linéaire - génération de seconde harmonique	13
2.3 Spectroscopie optique des surfaces	14
3 Modélisation des surfaces	15
3.1 Modélisation des matériaux massifs	15
3.2 Modélisation de surfaces	15
4 Spectroscopie optique en Tight-Binding	21
4.1 Tight-Binding vs ab.initio. en régime linéaire	21
4.2 Tight-Binding vs ab.initio. pour la RAS	23
4.3 Génération de seconde harmonique et Tight-Binding	24
5 Analyse de la seconde harmonique pour les surfaces	30
5.1 Génération de seconde harmonique pour les surfaces	30
5.2 Analyse par couches	31
6 Conclusion et perspectives	38
A Notation de Wood	39
B Réponse linéaire dans le cadre du Tight-Binding	40
B.1 Calcul des éléments de matrice de \hat{v} dans le cadre du Tight-Binding	40
B.2 Termes Inter-atomiques, Termes Intra-atomiques	41
C Implémentation du Tight-Binding	42

Introduction

La génération de deuxième harmonique est un processus optique non linéaire au cours duquel deux photons incidents sont absorbés par un matériau et un photon d'énergie double, et donc de fréquence double, est émis.

La génération de seconde harmonique a été mise en évidence pour la première fois par Frankel et al. [1] en 1961 juste quelques mois après l'invention du laser à rubis par Maiman. [2]

A l'aide d'un laser au rubis de longueur d'onde 694nm focalisé sur un échantillon de quartz, ils obtinrent un signal à 347nm.

De manière évidente, le signal se propageant à la fréquence ω avait généré une harmonique à 2ω .

Le schéma 1 présente le montage expérimental de génération de seconde harmonique.[3]

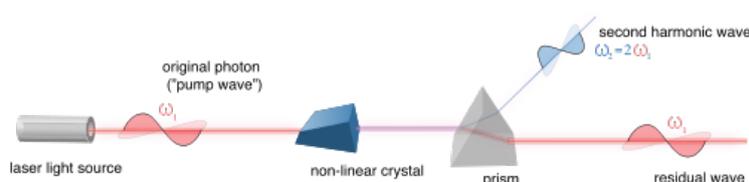


FIGURE 1 – Montage expérimental de génération de seconde harmonique

Depuis, il existe de nombreuses applications de la seconde harmonique, que ce soit en optique, en biologie, en médecine ou bien en physique des lasers.

Une des applications de la seconde harmonique consiste en l'étude des surfaces des matériaux centro-symétriques ainsi que des interfaces entre matériaux centro-symétriques. En effet, pour des raisons de symétrie, les matériaux centro-symétriques ne génèrent pas de seconde harmonique et donc seule la surface et les interfaces émettent du signal de seconde harmonique, ce qui rend cette méthode extrêmement précise pour ces études.

La génération de seconde harmonique pour les surfaces bien que fortement plébiscitée par les expérimentateurs ne possède pas encore de description théorique fiable reposant sur des calculs *ab initio*. Le tenseur de susceptibilité macroscopique d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, qui décrit la génération de seconde harmonique contient les interactions entre les électrons du système, les effets de variations de l'écrantage à une échelle macroscopique (effets de champs locaux) et les interactions électron-trou (effets excitoniques).

Les premiers travaux théoriques qui ont portés sur la génération de seconde harmonique ont été effectués pour des fréquences fixes et pour des cristaux de type zinc-blende ([4],[5]). Cependant malgré l'utilisation de paramètres, Fong et Shen ([4]) sous-estimaient la valeur expérimentale de deux ordres de grandeur tandis que Moss *et al.* la sur-estimaient d'un facteur 4 ([5]).

Depuis, de nombreux travaux ([6],[7] et [8]) ont permis le calcul de la réponse optique non linéaire des cristaux dans le cadre de l'approximation des particules indépendantes.

Dans le cadre de cette approximation, les électrons sont tous indépendants, ce qui revient donc à négliger les effets tels que les champs locaux ou encore les effets excitoniques.

Seuls quelques travaux existent sur la prise en compte des effets excitoniques dans le calcul de $\chi^{(2)}$ ([9],[10]). Plus récemment, un formalisme pour les matériaux massifs a été développé au sein du groupe de Spectroscopie Théorique du Laboratoire des Solides Irradiés par Valérie Vénier [11], permettant d'inclure l'effet des champs locaux et les effets excitoniques (interactions électron-trou).

Lorsque l'on s'intéresse à la génération de seconde harmonique d'une surface, il faut être capable d'extraire la contribution d'une seule surface. Ceci a été rendu possible par le travail de R. Del Sole et L. Reining ([12]) qui ont introduit une méthode permettant d'extraire le signal ne provenant que d'une seule surface en introduisant une décroissance du champ incident dans le matériau. Ce formalisme a ensuite été étendu par Mendoza ([13],[14]) afin de pouvoir analyser couche par couche la réponse des matériaux. De nombreux travaux ([15], [16],[17],[18]) ont déjà été effectués sur les surfaces mais il n'existe pas encore de travaux permettant de calculer des spectres en dehors de l'approximation des particules indépendantes pour les surfaces.

Ce présent stage a pour but de comprendre via une analyse spatiale, les phénomènes mis en jeu lors de la génération de seconde harmonique pour les surfaces. L'objectif est de trouver un moyen de calculer la génération de seconde harmonique pour les surfaces dans un cadre plus large que l'approximation des particules indépendantes. Pour cela, le travail portera sur l'étude de surfaces "simples" de matériaux centrosymétriques, comme le silicium.

Présentation du Laboratoire des Solides Irradiés

Le LSI, Laboratoire des Solides Irradiés, est une unité mixte de recherche du CEA, du CNRS et de l'Ecole Polytechnique. Au CEA, il est rattaché à la Direction des Sciences de la Matière (DSM), Institut Rayonnement Matière de Saclay (IRAMIS). Au CNRS, il dépend principalement de l'Institut de Physique (INP), et secondairement de l'Institut de Chimie. Les sections du comité national auxquelles le LSI est rattaché sont les sections 5 (section principale), 6 et 11.

Géographiquement, la plus grande partie du laboratoire est implantée sur le site de l'Ecole Polytechnique. Une équipe du LSI est installée sur le centre CEA Saclay, et travaille auprès de la plateforme laser de l'IRAMIS.

Au 1er janvier 2012, l'effectif global du LSI est de 70 personnes, dont 17 permanents CEA, 15 permanents CNRS, et 8 permanents Ecole Polytechnique. Le laboratoire accueille aussi 18 doctorants et 9 post-doctorants.

Le laboratoire mène une activité de recherche dans les domaines

- de la science des solides excités (par des électrons, des photons, des ions)
- de la création de défauts dans les matériaux, et des modifications de propriétés qu'ils induisent (vieillessement, obtention de propriétés nouvelles)
- des nanomatériaux et de la physique-chimie pour la biologie.

Une composante forte du laboratoire est sa pluridisciplinarité, qui permet de développer des projets transverses sur les matériaux. La part théorie / expérience au sein du laboratoire est d'environ 1/3, et la possibilité d'échanges entre théoriciens et expérimentateurs est l'une des richesses du laboratoire.

L'activité de recherche du laboratoire s'effectue au sein de 6 groupes :

- spectroscopie théorique
- théorie de la science des matériaux
- irradiation des matériaux
- supraconductivité et nanomatériaux
- interaction laser-solide
- polymères irradiés

Ce stage a été effectué au sein du Laboratoire des Solides Irradiés et plus précisément au sein du groupe de spectroscopie théorique, dirigé par Lucia Reining.

Le groupe de Spectroscopie Théorique du laboratoire mène une recherche théorique sur la physique de la matière condensée à la fois d'un point de vue ab initio et empirique. Le groupe s'intéresse à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à la théorie de la fonctionnelle de la densité dépen-

dante du temps (TDDFT) et à la théorie de la perturbation à plusieurs corps (MBPT). L'objectif est de développer la théorie, les algorithmes et les codes de calcul pour des applications sur des systèmes réels et la comparaison avec l'expérience. L'état fondamental et les états excités (spectroscopies) sont étudiés. Les systèmes s'étendent des métaux aux isolants, des massifs aux surfaces en passant par les nano-structures.

Le groupe de Spectroscopie Théorique est membre du European Theoretical Spectroscopy Facility (ETSF). L'ETSF est une infrastructure de recherche théorique constituée de 16 groupes de recherche en Europe et aux États-Unis.

Notations et Conventions

Tout au long du rapport, il est possible de croiser certains acronymes qui sont listés ici :

- BZ : Brillouin zone
- 2DBZ : 2 Dimensional Brillouin zone
- (TD)DFT : (Time-Dependent) Density Functional Theory
- TB : Tight-Binding
- IPA : Independant Particle Approximation
- HK : Hohenberg-Kohn
- KS : Kohn-Sham
- LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals
- RAS : Reflection Anisotropy Spectroscopy
- SHG : Second Harmonic Generation

Chapitre 1

Propriétés de l'état fondamental

Une avancée considérable dans la physique des solides et des cristaux est venue de la thèse de Bloch, premier étudiant de Heisenberg à Leipzig qui a formulé le concept de bandes électroniques dans les cristaux à l'aide de ce qui deviendra plus tard le théorème de Bloch ([19]).

Les premiers calculs quantitatifs entrepris pour des systèmes à plusieurs électrons furent effectués sur des atomes par D. R. Hartree ([20]) et E. Hylleraas ([21]).

Hartree a ainsi été le premier à résoudre les équations pour chaque électron se déplaçant dans un potentiel dû aux noyaux et aux autres électrons de manière auto-cohérente, posant les bases d'une méthode encore utilisée à l'heure actuelle.

Cependant le calcul ne prenait pas en compte le principe de Pauli et ce n'est qu'en 1930 que Fock ([22]) publia le premier calcul dans lequel les fonctions d'ondes étaient décrites comme étant des déterminants de Slater, ce qui deviendra la méthode dite de Hartree-Fock.

Depuis, de nombreuses théories ont été développées comme la théorie de la fonctionnelle de la densité qui constitue l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de structure électronique de la matière (que ce soit pour les atomes, les molécules ou les solides) en physique du solide aussi bien qu'en chimie quantique.

1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.1.1 Présentation de la DFT

La DFT trouve ses fondements dans le modèle développé par L. Thomas et E. Fermi à la fin des années 1920 ([23], [24]).

Néanmoins, le véritable formalisme de la DFT ne sera établi que dans les années 1960 qui verront l'établissement des théorèmes fondateurs de la DFT par trois contributeurs : P. Hohenberg, W. Kohn et L. Sham.

Avant de présenter ces théorèmes, il est important de comprendre le problème physique que l'on cherche à résoudre.

Le point de départ est donc l'hamiltonien d'un système à N électrons

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.1)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique \hat{T} des électrons. Le deuxième terme, noté par la suite \hat{V}_{ext} , représente le potentiel agissant sur les électrons et dû aux noyaux atomiques. Le dernier terme, noté par la suite \hat{V}_{int} , représente les interactions électron-électron.

Remarque On se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer, ce qui permet de découpler les fonctions d'onde électroniques et nucléaires.

L'équation de Schrödinger peut alors s'écrire sous la forme compacte

$$\hat{H}\Psi = (\hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext})\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

où Ψ est une fonction d'onde à N corps et qui dépend donc des coordonnées de tous les électrons $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$.

Une quantité importante dans la théorie des structures électroniques est la densité électronique qui est définie de la façon suivante

$$n(\vec{r}) = \frac{\langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = N \frac{\int d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2}{\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2} \quad (1.3)$$

où l'opérateur \hat{n} est défini par $\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$.

L'idée proposée par P. Hohenberg et W. Kohn a été de reformuler la théorie de Thomas et Fermi en une théorie exacte d'un système à plusieurs corps.

Elle repose sur deux théorèmes énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 ([25]).

Théorème 1.1.1 *Chaque quantité observable d'un système quantique à l'état stationnaire est déterminée par la densité électronique de l'état fondamental.*

Théorème 1.1.2 *La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système soumis à un potentiel extérieur peut être obtenue en minimisant la fonctionnelle de l'énergie $E_{HK}[n]$.*

avec $E_{HK}[n]$ définie par

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[N] + \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) \quad (1.4)$$

Ces deux théorèmes peuvent se résumer sous la forme du schéma 1.1

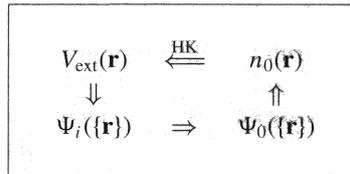


FIGURE 1.1 – Représentation schématique du théorème de Hohenberg-Kohn. Les Ψ_i représentent tous les états du systèmes et Ψ_0 représente l'état fondamental du système. Les petites flèches représentent la résolution usuelle de l'équation de Schrödinger. Le théorème de HK permet alors de clore le cycle.^[26]

Ce que l'on peut retenir de ces deux théorèmes est qu'ils permettent de déplacer le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multi-électronique vers un problème de minimisation d'une fonctionnelle $E_{HK}[n]$.

Le problème qui se pose alors est la formulation de $E_{HK}[n]$ et en particulier de la fonctionnelle $T[n]$ qui représente l'énergie cinétique, que l'on ne peut pas connaître analytiquement pour un système à plusieurs électrons.

Remarque Ces théorèmes peuvent être appliqués à des systèmes dépendants du temps. Cette extension de la DFT en la TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) est possible grâce aux théorèmes proposés par Runge et Gross qui sont les tenants des théorèmes de HK lorsque l'on considère un système dépendant du temps.

La solution viendra d'un ansatz (communément appelé ansatz de Kohn-Sham) proposé par Kohn et Sham dans un article daté de 1965 ([27]) qui pourrait assez bien se résumer par cette phrase : « Si vous n'aimez pas la réponse, modifiez la question » .[26]
L'énoncé de cet ansatz est le suivant :

La densité de l'état fondamental d'un système constitué de particules en interaction peut être calculé comme la densité d'un système auxiliaire où les particules ne sont pas en interaction.

Ceci se traduit par le schéma 1.2

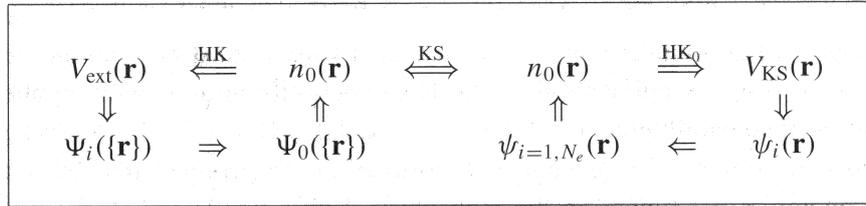


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de l'ansatz de Kohn-Sham. HK_0 représente le théorème de HK appliqué au système auxiliaire.

L'équation que l'on doit alors résoudre est la suivante

$$H_{KS}\phi_i = \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc}\right]\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (1.5)$$

où ϕ_i sont des fonctions d'onde à 1 particule, avec $V_H = \int d^3\vec{r}' \frac{n_{KS}(\vec{r})n_{KS}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ et V_{xc} , qui est le potentiel d'échange et de corrélation, qui dépend de n_{KS} . Grâce à l'ansatz de KS, on a

$$n(\vec{r}) = n_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.6)$$

Comme on peut le voir, les valeurs de V_H et de V_{xc} dépendent de n_{KS} , ce qui oblige à résoudre les équations 1.5 dites de Kohn-Sham de manière auto-cohérente.

Ainsi la résolution du problème à N électrons a été transférée en la résolution des équations de type Schrödinger pour un système auxiliaire où les particules n'interagissent pas entre elles, équations que l'on sait résoudre.

Cependant, la formule analytique de V_{xc} , n'est pas connue. Il existe diverses approximations de ce potentiel, qui donne lieu aux différentes approximations que l'on trouve en DFT.

On peut citer à titre d'exemples les approximations IPA (Independant particle approximation), LDA (local density approximation) et GGA (Generalized Gradient Approximation).

Remarque Si l'on se base sur l'article [28], les deux articles précédents, à savoir l'article de Hohenber et Kohn et celui de Kohn et Sham, sont les deux articles les plus cités de Physical Review sur les 100 dernières années.

Cela démontre bien l'attrait de la communauté scientifique pour cette méthode.

Au cours de ce stage, les calculs de DFT ont été effectués grâce au logiciel ABINIT ([29]) pour les calculs des fonctions d'onde et le logiciel DP ([30]) pour le calcul des spectres optiques.

1.2 Méthode des liaisons fortes (Tight-Binding)

1.2.1 Présentation du Tight-Binding

C'est en 1928 que l'idée d'orbitales atomiques à été avancée par Robert Mulliken([31],[32]), influencé par les travaux de Friedrich Hund([33],[34]). La méthode LCAO a ensuite été introduite en 1928 par Finklestein et Horowitz ([35]) pour les orbitales moléculaires tandis que Felix Bloch développait la même année une méthode de tight-binding (qui à ce moment là signifiait plutôt états atomiques fortement localisés) dans une partie de sa thèse([19]).

Les premiers à considérer une base constituée de différentes orbitales atomiques furent Jones, Mott et Skinner en 1934 ([36]). Cependant ce n'est que en 1954 avec l'article de John Clarke Slater et George Fred Koster ([37]) que l'on parlera réellement de Tight-Binding .

Le Tight-Binding est une méthode semi-empirique car bien qu'elle repose sur des fondements théoriques, elle nécessite l'utilisation de paramètres. Ce n'est pas une méthode dite *ab initio*, comme l'est la DFT, car elle contient des paramètres.

Le choix des paramètres influence grandement les résultats obtenus et un soin tout particulier doit être apporté lors de leurs choix.

Au cours de ce stage, nous n'avons pas réalisé d'ajustement de courbe afin d'obtenir des paramètres, mais plutôt repris ceux donnés par des articles dont les références seront présentées en même temps que les résultats.

Il est important de noter que c'est une méthode plus ancienne que la DFT et dont les résultats sont en général considérés comme moins pertinents que ceux obtenus via la DFT. Cependant le Tight-Binding présente le grand avantage d'être plus facile à interpréter, ce qui justifie son emploi lors de ce stage.

De plus la mise en place d'un code de Tight-Binding est assez simple et rapide en comparaison d'un code de calcul *ab initio*, qu'il n'est pas possible d'implémenter lors d'un stage. Durant le stage nous avons implémenté un programme permettant d'effectuer des calculs de Tight-Binding . Les détails de l'implémentation sont donnés en annexe C.

1.2.2 Notion d'orbitales

Afin d'étudier les propriétés des solides, le Tight-Binding utilise une base d'orbitales qui est un ensemble d'orbitales de type $\chi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_I)$, chacune associée à un atome positionné en \vec{R}_I , et qui sont des fonctions à 1 seul électron.

Un choix approprié pour une telle base de fonctions est alors un ensemble de fonctions centrées sur les sites atomiques du cristal.

L'idée de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques est de développer toutes les fonctions d'ondes $\psi(x)$ du système sur la base d'orbitales atomiques

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\alpha,i} c_{\alpha,i} \chi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1.7)$$

où l'on somme sur les orbitales (α) et les atomes (i).

Ainsi dans la pratique, le Tight-Binding sera traité sur une base d'orbitales s, p (et d si besoin est) associées à chaque atome.

Ce qui nous intéresse dans le Tight-Binding n'est pas tant les orbitales en elles-même, que l'interaction entre deux orbitales.

La figure 1.3 [26] montre les différents recouvrements non nuls des orbitales s, p et d, avec la nomenclature associée.

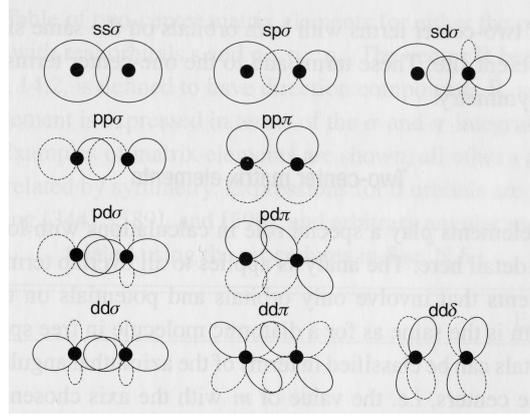


FIGURE 1.3 – Schéma des orbitales locales présentant toutes les possibilités de recouvrements non nuls des orbitales et donc, toutes les possibilités d'éléments de matrice de l'hamiltonien à deux centres pour les orbitales s, p et d. Ces différentes possibilités sont classées par moments angulaires par rapport à l'axe entre les deux sites avec la notation σ ($m = 0$), π ($m = 1$) et δ ($m = 2$). Le signe de l'orbitale p est fixé par convention, ici le lobe positif de p_x est situé pour les x positifs, etc.

1.2.3 Définition d'un hamiltonien pour le Tight-Binding

Cadre général

Dans un cristal, on va pouvoir définir la position d'un atome comme étant la somme d'un vecteur de translation du réseau de Bravais \vec{T} qui donne la position de la maille unitaire par rapport à une origine choisie et un vecteur $\vec{\tau}$ définissant la position de l'atome au sein de la maille unitaire.

Si on considère l'équation de Schrödinger à une particule, on a

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.8)$$

où H s'écrit sous la forme

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{\vec{T}_j} V(\vec{r} - (\vec{T} + \vec{\tau}_j)) \quad (1.9)$$

avec pour premier terme l'énergie cinétique et en second terme, l'énergie potentielle décomposée en une somme de termes centrés sur chaque atome j de la cellule primitive.

En utilisant l'équation 1.7, on peut exprimer l'élément de matrice $H_{\alpha,\beta}$

$$H_{\alpha,\beta}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \int d\vec{r} \chi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) H \chi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.10)$$

On définit la matrice S par

$$S_{\alpha,\beta}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \int d\vec{r} \chi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) \chi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.11)$$

Cette matrice correspond aux intégrales de recouvrement inter-atomiques des orbitales.

L'équation 1.8 peut alors se réécrire, en utilisant 1.7, sous la forme

$$\sum_{\beta,j} [H_{\alpha,\beta}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) - ES_{\alpha,\beta}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)] c_{\beta,j} = 0 \quad (1.12)$$

L'approche couramment utilisée pour traiter ce problème a été introduite par le travail de Slater et Koster ([37]) qui ont introduit la méthode dite des liaisons fortes semi-empiriques (semi-empirical tight-binding, SETB).

Dans un premier temps, ils ont suggéré que l'on pouvait traiter les éléments de matrice de l'hamiltonien $H_{\alpha,\beta,i,j}(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$ comme des paramètres et donc que l'on pouvait les ajuster sur des valeurs connues d'énergies (expérimentales ou calculées).

Dans un second temps, ils ont choisi de négliger le recouvrement entre les différentes orbitales, ce qui revient à considérer la base d'orbitale comme orthogonale.

On a donc, avec cette approximation,

$$S_{\alpha,\beta}(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \delta_{\alpha,\beta} \delta_{\vec{R}_i \vec{R}_j} \quad (1.13)$$

Grâce à cette hypothèse, il est possible de réécrire l'équation 1.12 sous la forme

$$\sum_{\beta,j} [H_{\alpha,\beta}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) - E \delta_{\alpha,\beta} \delta_{\vec{R}_i \vec{R}_j}] c_{\beta,j} = 0 \quad (1.14)$$

Si on tient compte maintenant de l'invariance par translation du cristal, il est possible de développer les orbitales sur une famille de fonctions de Bloch telle que ([37])

$$\chi_{\alpha i \vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\vec{T}} \chi_\alpha(\vec{r} - (\vec{T} + \vec{\tau}_i)) \quad (1.15)$$

Avec N le nombre de cellules élémentaires du cristal considéré.

Et donc on peut réécrire l'équation 1.7 sous la forme

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\alpha,i} c_{n,\alpha,i}(\vec{k}) \chi_{\alpha i \vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.16)$$

où $\psi_{n\vec{k}}$ est la fonction d'onde associée à la bande numéro n.

L'énergie $E_n(\vec{k})$ d'une bande n prise pour un vecteur d'onde \vec{k} est donc obtenue en résolvant le problème aux valeurs propres suivant :

$$\sum_{\beta,j} [H_{\alpha,\beta,i,j}(\vec{k}) - E_n(\vec{k}) \delta_{\alpha,\beta} \delta_{i,j}] c_{\beta,j}(\vec{k}) = 0 \quad (1.17)$$

où l'on a défini

$$H_{\alpha,\beta,i,j}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{T}, \vec{T}'} e^{-i\vec{k}((\vec{T} + \vec{\tau}_i) - (\vec{T}' + \vec{\tau}_j))} H_{\alpha,\beta}(\vec{T} + \vec{\tau}_i, \vec{T}' + \vec{\tau}_j) \quad (1.18)$$

C'est donc l'équation 1.17 que l'on va chercher à résoudre.

Pour cela, il nous faut connaître les valeurs de $H_{\alpha,\beta}(\vec{R}, \vec{R}')$. Pour cela, il faut connaître la position des atomes ainsi que la base que l'on va utiliser.

La partie suivante présente le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien pour le cas d'une base sp^3 .

Remarque Il existe une règle empirique due à Harrison qui donne une décroissance en d^{-2} , d étant la distance entre deux atomes, pour les interactions entre orbitales.

Cette règle empirique n'est valable qu'aux environs de la position pour laquelle on possède une valeur numérique mais cela suffit à traiter de petits déplacements comme dans le cas des surfaces.

Elle permet ainsi d'utiliser les paramètres que l'on peut trouver dans les articles pour des positions légèrement différentes que celle pour lesquelles ils ont été obtenus.

Application à la base sp^3

Après avoir présenté la méthode générale du Tight-Binding, il est important de la mettre en application avec un exemple un peu plus concret.

Pour cela, on considère une base sp^3 , c'est à dire une base constituée des orbitales s , p_x , p_y et p_z .

De plus on va faire une approximation supplémentaire, à savoir que l'on va considérer que chaque atome n'interagit qu'avec son plus proche voisin.

Ceci se justifie par le fait que l'interaction entre deux orbitales décroît fortement avec la distance qui les sépare.

Dans le cas du silicium, la maille primitive contient deux atomes situés en $\vec{\tau}_1 = (0,0,0)$ et en $\vec{\tau}_2 = (0.25a, 0.25a, 0.25a)$ où a est le paramètre de maille qui vaut environ 10.18 u.a. pour le silicium.

L'atome 1 situé en $\vec{\tau}_1$ possède 4 voisins (structure cubique faces centrées) situés respectivement en $(0.25a, 0.25a, 0.25a)$, $(0.25a, -0.25a, -0.25a)$, $(-0.25a, 0.25a, -0.25a)$ et $(-0.25a, -0.25a, 0.25a)$.

On note ces positions \vec{A}_1 , \vec{A}_2 , \vec{A}_3 et \vec{A}_4 .

On peut donc exprimer la valeur de $H_{\alpha,\beta,i,j}(\vec{k})$ avec $i=1$ et $j=2$ (interaction de l'atome 1 avec ces voisins, à savoir l'atome 2 et tous ceux situés à la même distance que lui de l'atome 1).

$$H_{\alpha,\beta,1,2}(\vec{k}) = e^{i\vec{k}(\vec{A}_1)} H_{\alpha,\beta}(\vec{0}, \vec{A}_1) + e^{i\vec{k}(\vec{A}_2)} H_{\alpha,\beta}(\vec{0}, \vec{A}_2) + \dots \quad (1.19)$$

C'est à ce moment que la paramétrisation des orbitales va intervenir.

Comme on peut le voir sur la figure 1.3, les interactions possibles entre les différentes orbitales s et p sont suivantes : $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$, $pp\pi$.

Cependant, le jeu d'orbitales choisi étant l'ensemble (s, p_x, p_y, p_z) , les interactions $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ et $pp\pi$ n'apparaissent donc pas naturellement.

Il convient alors d'effectuer une transformation afin d'exprimer la valeur de $H_{s,s}$, H_{s,p_x} , .. en fonction de $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$, ... qui vont être les valeurs numériques des interactions (et qui vont donc constituer les paramètres du Tight-Binding).

De manière évidente, $H_{s,s}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = V_{ss\sigma}(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|)$ car l'interaction entre deux orbitales s est toujours de type $ss\sigma$.

On peut facilement démontrer les autres relations. Prenons par exemple l'élément de matrice H_{p_x,p_y} .

On part de la situation décrite sur l'image 1.4.

Le vecteur \vec{d} est ici le vecteur unitaire reliant les deux atomes dont on considère l'interaction. De même, les vecteurs \vec{a}_1 , \vec{n}_1 , \vec{a}_2 et \vec{n}_2 sont tous des vecteurs unitaires. L'orbitale p_1 peut se décomposer sous la forme $p_1 = (\vec{a}_1 \cdot \vec{n}_1)p_{n1} + (\vec{a}_1 \cdot \vec{d})p_{d1}$ où p_{n1} et p_{d1} sont les projections de l'orbitale p_1 sur les vecteurs \vec{n}_1 et \vec{d} . On décompose l'orbitale p_2 de la même manière.

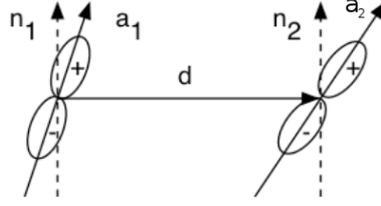


FIGURE 1.4 – Définition des différents vecteurs utiles pour étudier l'interaction entre deux orbitales p.

On peut alors écrire

$$\begin{aligned}
 \langle p_1 | H | p_2 \rangle &= \langle \vec{a}_1 \vec{n}_1 p_{n1} + \vec{a}_1 \vec{d} p_{d1} | H | \vec{a}_2 \vec{n}_2 p_{n2} + \vec{a}_2 \vec{d} p_{d2} \rangle \\
 &= \vec{a}_1 \vec{n}_1 \vec{a}_2 \vec{n}_2 \langle p_{n1} | H | p_{n2} \rangle + \vec{a}_1 \vec{n}_1 \vec{a}_2 \vec{d} \langle p_{n1} | H | p_{d2} \rangle \\
 &+ \vec{a}_1 \vec{d} \vec{a}_2 \vec{n}_2 \langle p_{d1} | H | p_{n2} \rangle + \vec{a}_1 \vec{d} \vec{a}_2 \vec{d} \langle p_{d1} | H | p_{d2} \rangle \\
 &= \vec{a}_1 \vec{n}_1 \vec{a}_2 \vec{n}_2 \langle p_{n1} | H | p_{n2} \rangle + \vec{a}_1 \vec{d} \vec{a}_2 \vec{d} \langle p_{d1} | H | p_{d2} \rangle
 \end{aligned} \tag{1.20}$$

$$\tag{1.21}$$

où l'on a utilisé pour écrire la dernière ligne que les éléments de matrice entre deux orbitales p orthogonales sont nuls.

On identifie directement $\langle p_{d1} | H | p_{d2} \rangle$ à $V_{pp\sigma}$.

De plus, $\langle p_{n1} | H | p_{n2} \rangle$ vaut $\vec{n}_1 \vec{n}_2 V_{pp\pi}$. Donc

$$\begin{aligned}
 \vec{a}_1 \vec{n}_1 \vec{a}_2 \vec{n}_2 \langle p_{n1} | H | p_{n2} \rangle &= ((\vec{a}_1 \vec{n}_1) \vec{n}_1) ((\vec{a}_2 \vec{n}_2) \vec{n}_2) V_{pp\pi} \\
 &= (\vec{a}_1 - (\vec{a}_1 \vec{d}) \vec{d}) (\vec{a}_2 - (\vec{a}_2 \vec{d}) \vec{d}) V_{pp\pi}
 \end{aligned} \tag{1.22}$$

On pose maintenant $\vec{d} = (d_x, d_y, d_z)$, $\vec{a}_1 = e_x$ et $\vec{a}_2 = e_y$. Alors on obtient

$$\begin{aligned}
 \langle p_x | H | p_y \rangle &= d_x d_y V_{pp\sigma} - d_x d_y V_{pp\pi} \\
 &= d_x d_y (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})
 \end{aligned} \tag{1.23}$$

On peut alors reprendre le calcul 1.19 en utilisant ce que l'on vient de calculer précédemment.

Pour les termes $H_{\alpha,\beta}(\vec{0}, \vec{0})$, les seules valeurs non nulles vont être celles pour lesquelles $\alpha = \beta$ car $\vec{d} = 0$ dans ce cas.

Comme ces termes correspondent à l'interaction d'une orbitale avec elle-même, on note ces valeurs E_s, E_x, E_y et E_z , qui représentent en quelque sorte l'énergie propre de chaque orbitale.

Ainsi $H_{s,s,1,1}(\vec{k}) = E_s$. On peut écrire les mêmes relations pour les autres orbitales, avec $E_x = E_y = E_z = E_p$.

On considère maintenant les termes $H_{\alpha,\beta}(\vec{\tau}_i, \vec{\tau}_j)$ avec $i \neq j$.

Il s'agit donc de termes inter atomiques ou si on veut reprendre la notation que l'on retrouve parfois dans la littérature, de termes à deux centres. Pour $\alpha = s$ et $\beta = s$ par exemple, on obtient :

$$\begin{aligned}
 H_{s,s,1,2}(\vec{k}) &= e^{i\vec{k}(\vec{a}1)} H_{s,s}(\vec{0}, \vec{a}1) + e^{i\vec{k}(\vec{a}2)} H_{s,s}(\vec{0}, \vec{a}2) + \dots \\
 &= (e^{i\vec{k}(\vec{a}1)} + e^{i\vec{k}(\vec{a}2)} + e^{i\vec{k}(\vec{a}3)} + e^{i\vec{k}(\vec{a}4)}) V_{ss\sigma} (||\vec{a}1||)
 \end{aligned} \tag{1.24}$$

On pose $\xi = k_x a$, $\eta = k_y a$, $\zeta = k_z a$

$$\begin{aligned}
H_{s,s,1,2}(\vec{k}) &= (e^{i(\xi+\eta+\zeta)/4} + e^{i(\xi-\eta-\zeta)/4} + e^{i(-\xi-\eta+\zeta)/4} + e^{i(-\xi+\eta-\zeta)/4})V_{ss\sigma}(a\frac{\sqrt{3}}{4}) \\
&= V_{ss\sigma}(a\frac{\sqrt{3}}{4})(e^{i\xi/4}(e^{i(\eta+\zeta)/4} + e^{-i(\eta+\zeta)/4}) + e^{-i\xi/4}(e^{i(\eta-\zeta)/4} + e^{-i(\eta-\zeta)/4})) \\
&= 2V_{ss\sigma}(a\frac{\sqrt{3}}{4})(e^{i\xi/4}\cos((\eta+\zeta)/4) + e^{-i\xi/4}\cos((\eta-\zeta)/4)) \\
&= 2V_{ss\sigma}(a\frac{\sqrt{3}}{4})(\cos(\eta/4)\cos(\zeta/4)(e^{i\xi/4} + e^{-i\xi/4}) - \sin(\eta/4)\sin(\zeta/4))(e^{i\xi/4} - e^{-i\xi/4}) \\
&= 4V_{ss\sigma}(a\frac{\sqrt{3}}{4})(\cos(\xi/4)\cos(\eta/4)\cos(\zeta/4) - i\sin(\xi/4)\sin(\eta/4)\sin(\zeta/4)) \quad (1.25)
\end{aligned}$$

Le tableau 1.1 donne la liste des expressions des éléments de matrice de l'hamiltonien à deux centres en fonction des paramètres d'interactions $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$, ...

$\langle s H s \rangle$	$V_{ss\sigma}$
$\langle s H p_x \rangle$	$d_x V_{sp\sigma}$
$\langle p_x H p_x \rangle$	$d_x^2 V_{pp\sigma} + (1 - d_x^2) V_{pp\pi}$
$\langle p_x H p_y \rangle$	$d_x d_y (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})$

TABLE 1.1 – Tableau donnant la correspondance entre les éléments de matrice de \mathbb{H} et les paramètres du Tight-Binding . Une liste plus complète peut être trouvée dans l'article de Slater et Khoster [37].

Il est donc maintenant possible d'écrire l'hamiltonien complet. Par soucis de commodité, on pose

$$g_0(\vec{k}) = (\cos(\xi/4)\cos(\eta/4)\cos(\zeta/4) - i\sin(\xi/4)\sin(\eta/4)\sin(\zeta/4)) \quad (1.26)$$

$$g_1(\vec{k}) = (-\cos(\xi/4)\sin(\eta/4)\sin(\zeta/4) + i\cos(\xi/4)\sin(\eta/4)\cos(\zeta/4)) \quad (1.27)$$

$$g_2(\vec{k}) = (-\sin(\xi/4)\cos(\eta/4)\sin(\zeta/4) + i\sin(\xi/4)\cos(\eta/4)\cos(\zeta/4)) \quad (1.28)$$

$$g_3(\vec{k}) = (-\sin(\xi/4)\cos(\eta/4)\sin(\zeta/4) + i\cos(\xi/4)\sin(\eta/4)\cos(\zeta/4)) \quad (1.29)$$

Ainsi la matrice de Tight-Binding pour la cellule primitive du silicium est donnée en 1.30.

$$\left(\begin{array}{cccccccc}
E_s & 0 & 0 & 0 & V_{ss}g_0 & \frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_1 & \frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_2 & \frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_3 \\
0 & E_p & 0 & 0 & -\frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_1 & \frac{(V_{pp\sigma}+2V_{pp\pi})}{3}g_0 & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_3 & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_2 \\
0 & 0 & E_p & 0 & -\frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_2 & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_3 & \frac{(V_{pp\sigma}+2V_{pp\pi})}{3}g_0 & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_1 \\
0 & 0 & 0 & E_p & -\frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_3 & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_2 & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_1 & \frac{(V_{pp\sigma}+2V_{pp\pi})}{3}g_0 \\
V_{ss}g_0^* & -\frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_1^* & -\frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_2^* & -\frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_3^* & E_s & 0 & 0 & 0 \\
\frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_1^* & \frac{(V_{pp\sigma}+2V_{pp\pi})}{3}g_0^* & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_3^* & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_2^* & 0 & E_p & 0 & 0 \\
\frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_2^* & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_3^* & \frac{(V_{pp\sigma}+2V_{pp\pi})}{3}g_0^* & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_1^* & 0 & 0 & E_p & 0 \\
\frac{V_{sp\sigma}}{\sqrt{3}}g_3^* & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_2^* & \frac{(V_{pp\sigma}-V_{pp\pi})}{3}g_1^* & \frac{(V_{pp\sigma}+2V_{pp\pi})}{3}g_0^* & 0 & 0 & 0 & E_p
\end{array} \right) \quad (1.30)$$

Comme on peut le voir dans l'expression de la matrice, l'hamiltonien du système ne va dépendre que des paramètres suivants : E_s , E_p , V_{ss} , $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$ et $V_{pp\pi}$.

Chapitre 2

Réponse optique des matériaux

Dans la matière, la propagation de la lumière est affectée par la polarisation diélectrique du milieu. Dans le cas d'une excitation faible, de fréquence ω , la polarisation diélectrique est reliée au champ électrique par la relation 2.1

$$P_i(\vec{r}, \omega) = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega) E_j(\vec{r}, \omega) \quad (2.1)$$

où P_i et E_j sont les composantes cartésiennes de \vec{P} et \vec{E} avec $i, j \in \{x, y, z\}$. Cette relation définit la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi^{(1)}$.

Quand le champ électrique devient plus intense, les effets non linéaires ne sont plus négligeables et il convient d'en tenir compte.

On peut alors généraliser l'expression 2.1 (où l'on a omis les dépendances en \vec{r} et ω par soucis de lisibilité)

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.2)$$

où $[\chi_{ijk}^{(2)}]$ est un tenseur d'ordre 3 (à savoir une matrice à 3 indices et donc 27 composantes), qui caractérise la susceptibilité non linéaire d'ordre 2.

La susceptibilité diélectrique d'ordre 2 donne lieu à de nombreux phénomènes, résumés dans le tableau 2.

Si on considère le champ incident comme étant la superposition d'un champ à la fréquence ω_1 et d'un champ à la fréquence ω_2 , il est possible d'obtenir les effets suivants

$\chi^{(2)}(-2\omega_1, \omega_1, \omega_1)$	Doublement de fréquence
$2\chi^{(2)}(0, \omega_1, -\omega_1)$	Rectification optique
$2\chi^{(2)}(-\omega_1 - \omega_2, \omega_1\omega_2)$	Somme de fréquence
$2\chi^{(2)}(-\omega_1 + \omega_2, \omega_1\omega_2)$	Différence de fréquence

TABLE 2.1 – Liste des différents termes qui peuvent survenir quand deux rayons aux fréquences ω_1 et ω_2 se propagent dans un milieu présentant une susceptibilité non linéaire d'ordre 2 non nulle. Dans ce tableau, on utilise la convention où le signal émis est noté avec un signe moins. Cependant nous n'adopterons pas par la suite cette convention.

Dans ce qui suit, nous ne considérerons plus que le cas ou $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ et nous nous intéressons uniquement au phénomène de génération de seconde harmonique.

2.1 Réponse linéaire des matériaux

On s'intéresse dans un premier temps au spectre de réponse linéaire. Afin de pouvoir le calculer, il convient d'explicitier les formules que l'on va utiliser.

Expérimentalement, la grandeur que l'on va mesurer est $\epsilon(\vec{q}, \omega)$.

Cependant afin de pouvoir calculer cette grandeur, il convient tout d'abord de calculer $\chi^{(1)}(\vec{q}, \omega)$.

Le but de cette section est de présenter les formules utilisées afin d'obtenir $\epsilon(\vec{q}, \omega)$.

2.1.1 Calcul de $\chi^{(1)}(\vec{q}, \omega)$

Tout au long de ce stage, nous nous sommes placé dans l'approximation IPA.

Dans le cadre de cette approximation, on a

$$\chi^{(1)} = \chi_{0,0}^{(0)} \quad (2.3)$$

avec $\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^{(0)}$ donné par la formule suivante ([38])

$$\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^{(0)}(\vec{q}, \omega) = \frac{2e^2}{\Omega} \sum_{n, n'} \sum_{\vec{k}}^{BZ} (f_{n, \vec{k}} - f_{n', \vec{k} + \vec{q}}) \frac{\langle n, \vec{k} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n', \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | n, \vec{k} \rangle}{\hbar\tilde{\omega} + E_{n, \vec{k}} - E_{n', \vec{k} + \vec{q}}} \quad (2.4)$$

où un facteur 2 a été ajouté pour tenir compte du spin de l'électron.

Dans cette formule, on note $\Omega = \Omega_{cell} N_{\vec{k}}$ avec Ω_{cell} qui est le volume de la maille (non forcément primitive) que l'on utilise et $N_{\vec{k}}$ le nombre de vecteurs \vec{k} pris dans la zone de Brillouin pour le calcul. On a aussi $\tilde{\omega} = \omega + i\eta$, η étant une petite partie imaginaire qui est apparue afin de pouvoir effectuer une transformée de Fourier durant le calcul.

On considère que $(f_{n, \vec{k}} - f_{n', \vec{k} + \vec{q}}) = (f_n - f_{n'})$ car on travaille avec des semi-conducteurs et à $0K$ et donc les nombres d'occupations sont indépendants du vecteur \vec{k} considéré.

Si le semi-conducteur est à bandes pleines, on a de plus, f_n qui vaut soit 0 soit 1.

On se place en $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ et on utilise les unités atomiques. D'où

$$\chi_{0,0}^{(0)}(\vec{q}, \omega) = \frac{2}{\Omega} \sum_{n, n'} \sum_{\vec{k}}^{BZ} (f_n - f_{n'}) \frac{\langle n, \vec{k} | e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} | n', \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle n', \vec{k} + \vec{q} | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | n, \vec{k} \rangle}{\omega + E_{n, \vec{k}} - E_{n', \vec{k} + \vec{q}} + i\eta} \quad (2.5)$$

Cette formule constitue le point de départ du calcul de $\chi_{0,0}^{(0)}$.

Sachant que ce qui nous motive est l'étude des spectres optiques, il est intéressant de prendre la limite de cette formule lorsque \vec{q} tend vers 0, ce qui constitue la limite des grandes longueurs d'onde. Il faut donc utiliser la théorie des perturbations k.p dégénérée pour calculer $\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} (\chi_{0,0}^{(0)}(\vec{q}, \omega))$.

A l'ordre 1, on a :

$$H_{\vec{k} + \vec{q}} = H_{\vec{k}} + H_{\vec{k}}^{(1)} \quad (2.6)$$

avec $H_{\vec{k}}^{(1)} = \vec{q} \vec{v}$ et $\vec{v} = i[H, \vec{r}]$ par définition.

On a aussi les formules suivantes :

$$E_{\vec{k} + \vec{q}} = E_{\vec{k}} + E_{\vec{k}}^{(1)} \quad (2.7)$$

avec $E_{\vec{k}}^{(1)} = \langle n, \vec{k} | \vec{q} \cdot \vec{v} | n, \vec{k} \rangle$.

$$|n, \vec{k} + \vec{q}\rangle = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} (|n, \vec{k}\rangle + |n, \vec{k}^{(1)}\rangle) \quad (2.8)$$

avec $|n, \vec{k}\rangle^{(1)} = \sum_{m \notin D_n} \frac{\langle m, \vec{k} | \vec{q} \cdot \vec{v} | n, \vec{k} \rangle}{E_{n, \vec{k}} - E_{m, \vec{k}}} |m, \vec{k}\rangle$.

Ici D_n représente le sous-espace sous-tendu par les états propres dégénérés associés à l'énergie E_n . A partir de 2.8, on peut écrire

$$\begin{aligned} \langle n, \vec{k} | e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} | n', \vec{k} + \vec{q} \rangle &= \langle n, \vec{k} | e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} (|n', \vec{k}\rangle + |n', \vec{k}^{(1)}\rangle) \\ &= \langle n, \vec{k} | n', \vec{k} \rangle + \langle n, \vec{k} | n', \vec{k}^{(1)} \rangle \\ &= \langle n, \vec{k} | n', \vec{k}^{(1)} \rangle + \delta_{n, n'} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Donc l'équation 2.5 devient

$$\chi_{0,0}^{(0)}(\vec{q}, \omega) \xrightarrow{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{2}{\Omega} \sum_{n, n'} \sum_{\vec{k}}^{BZ} (f_{n, \vec{k}} - f_{n', \vec{k}}) \frac{\langle n, \vec{k} | n', \vec{k}^{(1)} \rangle \langle n', \vec{k}^{(1)} | n, \vec{k} \rangle}{\omega - E_{n, \vec{k}} + E_{n', \vec{k}} + i\eta} \quad (2.10)$$

avec

$$\begin{aligned} \langle n, \vec{k} | n', \vec{k}^{(1)} \rangle &= \langle n, \vec{k} | \sum_{m \notin D_{n'}} \frac{\langle m, \vec{k} | \vec{q} \cdot \vec{v} | n', \vec{k} \rangle}{E_{n', \vec{k}} - E_{m, \vec{k}}} |m, \vec{k}\rangle \\ &= \frac{\langle n, \vec{k} | \vec{q} \cdot \vec{v} | n', \vec{k} \rangle}{E_{n', \vec{k}} - E_{n, \vec{k}}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$(2.12)$$

Ici dans le cas ou $n=n'$, on a $\langle n, \vec{k} | n', \vec{k}^{(1)} \rangle = 0$ a cause de la définition de D_n .

$$\langle n', \vec{k}^{(1)} | n, \vec{k} \rangle = \frac{\langle n', \vec{k} | \vec{q} \cdot \vec{v} | n, \vec{k} \rangle}{E_{n', \vec{k}} - E_{n, \vec{k}}} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \langle n, \vec{k} | n', \vec{k}^{(1)} \rangle \langle n', \vec{k}^{(1)} | n, \vec{k} \rangle &= \frac{\langle n, \vec{k} | \vec{q} \cdot \vec{v} | n', \vec{k} \rangle \langle n', \vec{k} | \vec{q} \cdot \vec{v} | n, \vec{k} \rangle}{(E_{n', \vec{k}} - E_{n, \vec{k}})(E_{n', \vec{k}} - E_{n, \vec{k}})} \\ &= \frac{|\langle n, \vec{k} | \vec{q} \cdot \vec{v} | n', \vec{k} \rangle|^2}{(E_{n', \vec{k}} - E_{n, \vec{k}})^2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Pour finir, on obtient avec 2.10, 2.14 la formule suivante :

$$\chi_{0,0}^{(0)}(\vec{q}, \omega) \xrightarrow{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{2}{\Omega} \sum_{n, n'} \sum_{\vec{k}}^{BZ} \frac{(f_{n, \vec{k}} - f_{n', \vec{k}})}{\omega + E_{n, \vec{k}} - E_{n', \vec{k}} + i\eta} \frac{|\langle n, \vec{k} | \vec{q} \cdot \vec{v} | n', \vec{k} \rangle|^2}{(E_{n', \vec{k}} - E_{n, \vec{k}})^2} \quad (2.15)$$

Cette formule est la formule qui va être utilisée pour le calcul des spectres en régime linéaire.

2.1.2 Calcul de $\epsilon(\vec{q}, \omega)$

Afin de calculer $\epsilon(\vec{q}, \omega)$, il faut d'abord choisir dans le cadre de quelle approximation l'on va se placer.

Durant le stage, le choix a été fait de se placer dans le cadre de l'approximation des particules indépendantes (IPA).

Dans l'approximation IPA, la relation entre $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ et $\chi_{0,0}^{(0)}(\vec{q}, \omega)$ est simplement donnée par la formule 2.16, car on ne tient pas compte des champs locaux et des effets excitoniques.

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi_{0,0}^{(0)}(\vec{q}, \omega) \quad (2.16)$$

avec $\vec{q} = q\vec{u}$.

Ici le terme $\frac{4\pi}{q^2}$ vient de la transformée de Fourier du potentiel coulombien.

En introduisant 2.15 dans 2.16, il vient que

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) \xrightarrow{\vec{q} \rightarrow 0} 1 - \frac{8\pi}{\Omega} \sum_{n,n'} \sum_{\vec{k}}^{BZ} \frac{(f_{n,\vec{k}} - f_{n',\vec{k}})}{\omega + E_{n,\vec{k}} - E_{n',\vec{k}} + i\eta} \frac{|\vec{u} \cdot \vec{v}_{n,n'}(\vec{k})|^2}{(E_{n',\vec{k}} - E_{n,\vec{k}})^2} \quad (2.17)$$

Il est important de noter que l'on n'explicite pas ici la valeur de $\vec{v}_{n,n'}$.

En effet, la détermination de cette grandeur va dépendre de la méthode que l'on va utiliser pour résoudre le problème, comme la DFT ou bien le Tight-Binding .

L'annexe B détaille le calcul des éléments de matrice de \hat{v} dans le cadre du Tight-Binding .

2.2 Réponse non linéaire - génération de seconde harmonique

Le but du stage est d'étudier les propriétés optiques non linéaires des surfaces.

Pour ce faire, il faut tout d'abord être capable de calculer les spectres de génération de seconde harmonique. Le but de cette partie est de présenter la formule utilisée pour le calcul.

De la même manière que pour la réponse linéaire, il est possible de démontrer la formule pour la $\chi^{(2)}$.

La formule que l'on va utiliser est démontrée dans l'article [39].

$$\begin{aligned} \chi^{(2)}(\vec{q}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega, \omega) &= \frac{-ie^3}{2V\omega^3 m^3} \sum_{n,n',n'',\vec{k}} \frac{\vec{q} \vec{v}_{n,n'}}{E_{n,\vec{k}} - E_{n',\vec{k}} + 2\hbar\omega + 2i\hbar\eta} \\ &\quad \left\{ f_{nn''} \frac{\vec{q}_2 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_1 \vec{v}_{n'',n}}{E_{n,\vec{k}} - E_{n'',\vec{k}} + \hbar\omega + i\hbar\eta} + f_{nn''} \frac{\vec{q}_1 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_2 \vec{v}_{n'',n}}{E_{n,\vec{k}} - E_{n'',\vec{k}} + \hbar\omega + i\hbar\eta} \right. \\ &\quad \left. f_{n'n''} \frac{\vec{q}_2 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_1 \vec{v}_{n'',n}}{E_{n'',\vec{k}} - E_{n',\vec{k}} + \hbar\omega + i\hbar\eta} + f_{n'n''} \frac{\vec{q}_1 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_2 \vec{v}_{n'',n}}{E_{n'',\vec{k}} - E_{n',\vec{k}} + \hbar\omega + i\hbar\eta} \right\} \quad (2.18) \end{aligned}$$

Cette formule peut se réécrire sous la forme

$$\begin{aligned} \chi^{(2)}(\vec{q}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega, \omega) &= \frac{-i}{2V\omega^3} \sum_{n,n',n'',\vec{k}} \frac{\vec{q} \vec{v}_{n,n'}}{E_{n,\vec{k}} - E_{n',\vec{k}} + 2\omega + 2i\eta} (\vec{q}_2 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_1 \vec{v}_{n'',n} + \vec{q}_1 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_2 \vec{v}_{n'',n}) \\ &\quad \left[\frac{f_{nn''}}{E_{n,\vec{k}} - E_{n'',\vec{k}} + \omega + i\eta} + \frac{f_{n'n''}}{E_{n'',\vec{k}} - E_{n',\vec{k}} + \omega + i\eta} \right] \quad (2.19) \end{aligned}$$

C'est cette dernière formule qui a été implémentée dans le programme de Tight-Binding réalisé au cours du stage.

Remarque On pourrait *a priori* penser que cette formule présente une divergence pour $\omega = 0$.

Cependant on montre analytiquement que cette formule n'est pas divergente.

Un inconvénient de cette formule est que numériquement, à cause des erreurs d'arrondis, le résultat final peut diverger lorsque $\omega \rightarrow 0$.

2.3 Spectroscopie optique des surfaces

Pour une surface typique d'épaisseur 0.5nm, la contribution relative de la surface est de un à trois ordre de grandeur inférieur à celle du matériau massif.

De nombreuses approches ont été développées afin d'améliorer la sensibilité à la surface. L'idée de base commune à toutes ces mesures consiste à effectuer une mesure de telle sorte que la contribution du matériau massif soit supprimée. Pour cela, on mesure la différence entre deux signaux contenant la contribution de la surface et celle du matériau massif pour obtenir un signal où l'importance de la surface par rapport au matériau massif est beaucoup plus grande.

Il existe deux types de mesures principalement utilisées :

- la spectroscopie par différence de réflectance (Surface Differential Reflectance spectroscopy, SDR)
- la spectroscopie par anisotropie de réflectance (Reflectance Anisotropy Spectroscopy, RAS)

La SDR est basée sur la mesure de la différence en réflectance due à la modification chimique de la surface, en général une adsorption d'hydrogène ou d'oxygène.

La RAS consiste quant à elle en la mesure de la différence relative de réflectance pour deux directions orthogonales de polarisation de la lumière éclairant la surface.

Dans le cas d'un matériau cubique, la contribution du matériau massif est isotrope et donc le spectre de RAS ne provient que de la surface ou de tout autre chose qui viendrait briser la symétrie du cristal.

Remarque Il existe aussi deux autres méthodes qui sont la photoabsorption de surface (surface photoabsorption, SPA) et l'ellipsométrie.

Pour de plus amples détails sur toutes ces techniques, il est possible de consulter le livre intitulé "Principles of Surface Physics" de F. Bechstedt [40].

Dans ce qui suit, nous allons nous concentrer sur la spectroscopie RAS pour l'étude des surfaces. La contribution de la surface à la réflectivité est définie comme l'écart de la réflectivité par rapport à la formule de Fresnel qui n'est valable que pour des surfaces abruptes.

La formule générale pour les coefficients de réflectivité pour une lumière polarisée s ou p peut être obtenue en résolvant les équations de propagation de la lumière quand on prend pleinement en compte l'anisotropie et l'inhomogénéité de la surface (voir [41]).

Pour $\phi = 0$ (incidence normale), le signal de RAS est donné par la formule suivante ([42])

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{4\omega}{c} \text{Im} \left(\frac{\epsilon_{XX}^{surf}(\omega) - \epsilon_{YY}^{surf}(\omega)}{\epsilon_b(\omega) - 1} \right) \quad (2.20)$$

où ϵ_b est la fonction diélectrique du matériau massif, R_0 est la réflectivité standard de Fresnel. ϵ_{XX}^{surf} et ϵ_{YY}^{surf} sont les valeurs de la fonction diélectrique calculées en présence de la surface.

Chapitre 3

Modélisation des surfaces

3.1 Modélisation des matériaux massifs

Afin de pouvoir modéliser une surface, il convient tout d'abord de comprendre comment s'effectue un calcul sur un matériau massif, c'est à dire ne possédant ni surface ni interface.

Pour cela, d'aucuns pourraient penser que l'on a besoin d'un grand nombre d'atomes afin de pouvoir simuler les propriétés d'un matériau massif.

Cela serait vrai sans le théorème de Bloch.

En effet, si on considère que l'on est en présence d'un cristal infini et donc périodique, le théorème de Bloch s'applique et ainsi il est possible de modéliser un cristal infini à partir d'une maille élémentaire, à savoir le plus petit élément d'un cristal qui par translation permet de reconstruire tout le cristal.

La modélisation d'un matériau massif se ramène donc dès lors à celle d'une maille, le cristal étant obtenu par périodicité.

Si on prend l'exemple du silicium, il suffit de 2 atomes pour calculer les propriétés du silicium massif.

Cependant cette approche présente aussi des inconvénients. En effet, le cristal ainsi modélisé ne peut *a priori* pas présenter de surface. La section suivante explique comment on peut toutefois modéliser une surface.

Remarque Lorsque la maille, que l'on appelle aussi cellule n'est pas primitive, on parle de super-cellule.

3.2 Modélisation de surfaces

Pour pouvoir modéliser une surface, il va falloir introduire du vide.

Le fait que l'on périodise dans les deux directions parallèles à la surface n'est pas un problème. Mais le long de la troisième direction, on se retrouve avec un système qui est un empilement infini de matière et de vide.

La solution consiste alors à prendre une épaisseur de matière, et de vide, suffisamment importante pour que lorsque l'on périodise, les deux surfaces n'interagissent pas entre-elles et qu'elles puissent être considérées comme indépendantes.

Afin de pouvoir étudier les surfaces, il faut tout d'abord savoir décrire un système possédant une surface. Une surface est caractérisée par l'absence d'atomes au dessus d'une certaine couche atomique. Ainsi quand la surface se forme, certaines liaisons sont brisées et donnent lieu à des liaisons dites "pendantes" dues au manque d'atomes, deux dans le cas du silicium par exemple.

Cela conduit à une densité de charge surfacique constitué uniquement d'électrons non appariés. Cette situation est instable et donc les atomes de surfaces relaxent pour minimiser l'énergie libre surfacique en formant de nouvelles liaisons.

La première étape consiste donc à obtenir la position des atomes après avoir tenu compte de la présence de la surface. Cela peut avoir plusieurs conséquences, comme une relaxation des atomes ou encore une reconstruction de la surface. C'est cette dernière possibilité qui nous intéresse car il s'agit de la situation que l'on observe expérimentalement.

Dans la suite, il est fait référence à des surfaces de type "Si(001)2x1" ou des mailles "2x1". L'explication de ces notations est donnée en annexe A.

Remarque Il convient ici de différencier relaxation de surface et reconstruction de surface qui sont deux choses différentes.

En effet une relaxation de surface préserve les symétries de translation de la surfaces alors que une reconstruction de surface modifie les symétries de translation de la surface

3.2.1 Reconstruction de surface Si(001)2x1

Avant de reconstruire une surface, il faut tout d'abord savoir décrire le système correctement et en particulier savoir où se situent les atomes avant la reconstruction.

Ensuite, à l'aide du logiciel ABINIT ([29]), on obtient par convergence la position des atomes après une perturbation de leurs positions initiales.

Ce programme se base sur les forces entre les atomes et cherche à minimiser les forces qui s'exercent entre les atomes.

Les positions qui minimisent les forces entre les atomes représente donc le résultat de la reconstruction.

Si la perturbation initiale est symétrique, la reconstruction s'effectuera de manière symétrique. Si par contre la reconstruction ne respecte pas une des symétrie du système, le résultat final peut ne pas présenter lui non plus cette symétrie.

C'est le cas d'une surface présentant par exemple des dimères asymétriques. On obtient ces dimères asymétriques à partir d'une perturbation qui brise la symétrie selon l'axe perpendiculaire à la surface.

Le système le plus petit que l'on peut imaginer afin de pouvoir modéliser des dimères asymétriques et une super-cellule 2x1, c'est à dire une super-cellule constituée de deux cellule placée côte à côte le long de l'axe x.

Il est toutefois possible d'effectuer des calculs avec des cellules plus grandes comme des cellules 4x2 ou bien 7x7 qui est la situation que l'on observe expérimentalement à température ambiante.

La partie suivante explique comment construire une telle super-cellule.

Construction d'une cellule 2x1

Le point de départ d'une reconstruction consiste à définir ce que l'on appelle une super-cellule , qui est en fait une maille non primitive du cristal contenant autant d'atomes que l'on désire en avoir pour modéliser le système.

Il faut donc connaître les positions initiales des atomes dans cette super-cellule.

Pour cela, le seul point de départ connu est la maille primitive du silicium contenant 2 atomes, l'un en position $A_1(0,0,0)$, l'autre en position $A_2(0.25, 0.25, 0.25)$.

Remarque Toutes les positions sont ici données en coordonnées réduites, c'est à dire qu'elles doivent être multipliées par le paramètre de maille (ou les paramètres de maille, dans le cas d'un matériau non cubique) pour obtenir les coordonnées cartésiennes.

Pour cette maille primitive, les vecteurs de base de la cellule sont les vecteurs $\vec{R}_1(0, 0.5, 0.5)$, $\vec{R}_2(0.5, 0, 0.5)$ et $\vec{R}_3(0.5, 0.5, 0)$.

Le problème avec cette maille primitive est que les vecteurs de bases \vec{R}_1, \vec{R}_2 et \vec{R}_3 ne sont pas adaptés pour le travail avec une surface.

On choisit donc d'effectuer un changement de base pour obtenir une nouvelle base de vecteurs (\vec{R}'_1, \vec{R}'_2 et \vec{R}'_3) avec $\vec{R}'_3(0, 0, 1)$ et $\vec{R}'_1 \cdot \vec{e}_z = \vec{R}'_2 \cdot \vec{e}_z = 0$.

Le choix du troisième vecteur comme étant \vec{e}_z , permet d'avoir un vecteur orthogonal à la surface et deux vecteurs dans le plan de la surface, ce qui simplifie grandement les calculs des positions des atomes dans la maille.

Ici le choix est arbitraire, du moment que les trois vecteurs forment une base. Le choix $\vec{R}'_1(0.5, -0.5, 0)$ et $\vec{R}'_2(0.5, 0.5, 0)$ convient parfaitement. (Il s'agit des vecteurs à 45° des vecteurs \vec{e}_x et \vec{e}_y).

De même le choix de \vec{A}'_1 est arbitraire et on choisit $\vec{A}'_1(0, 0.5, 0.5)$. (Le choix $\vec{A}'_1(0.5, 0, 0.5)$ convient aussi).

Remarque Il est important de noter que la maille exprimée dans la base (\vec{R}'_1, \vec{R}'_2 et \vec{R}'_3) ne possède pas 2 atomes mais 4, situés en $A_1(0,0,0)$, $A_2(0.25, 0.25, 0.25)$, $\vec{A}'_1(0, 0.5, 0.5)$ et $\vec{A}'_2(0.25, 0.75, 0.75)$

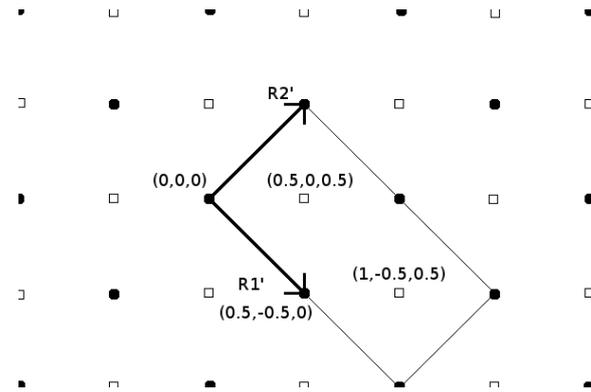


FIGURE 3.1 – Position schématique des atomes de la cellule 2x1 dans le plan de la surface. Les points noirs représentent les atomes dont l'altitude vaut 0, les carrés blancs représentent quant à eux les atomes d'altitude 0.5

Grâce au travail précédent, il devient facile de construire une super-cellule, par exemple la super-cellule 2x1.

Le schéma 3.1 représente une telle super-cellule.

On transforme la base (\vec{R}'_1, \vec{R}'_2 et \vec{R}'_3) en (\vec{R}''_1, \vec{R}''_2 et \vec{R}''_3) où $\vec{R}''_1 = 2\vec{R}'_1$, $\vec{R}''_2 = \vec{R}'_2$ et $\vec{R}''_3 = \vec{R}'_3$.

Au final, la maille de silicium 2x1, possède 8 atomes dont les 4 premiers atomes sont présents sur la figure 3.1 et les 4 suivants sont obtenus en appliquant la translation $\vec{T}(0.25, 0.25, 0.25)$ à ces atomes.

Modélisation de la surface, super-cellule et reconstruction

Une fois que l'on possède une maille 2x1 de silicium, il reste encore une étape afin de pouvoir modéliser la surface.

Une surface sera modélisée par un ensemble d'atomes et du vide.

Le choix de la super-cellule que l'on va utiliser dépend en grande partie de la méthode (DFT ou TB) que l'on va utiliser car le temps de calcul croît fortement avec le nombre d'atomes et la quantité de vide.

La cellule la plus petite que l'on peut envisager et pour laquelle l'approximation des surfaces indépendantes est valide est celle constituée de 24 atomes, c'est à dire 3 mailles 2x1 empilées les unes sur les autres et du vide au dessus.

Il est possible de construire des mailles possédants 32 atomes (4 mailles empilées), 40 atomes (5 mailles empilées), ...

A titre d'exemple, la figure 3.2 présente la super-cellule qui permet de modéliser la surface de silicium avec 24 atomes.

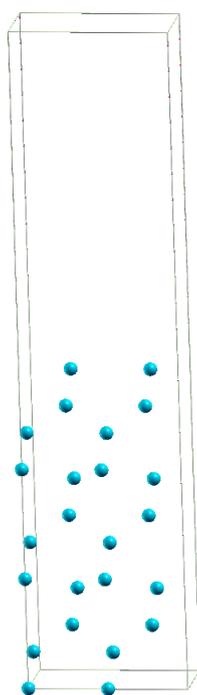


FIGURE 3.2 – Super-cellule de 24 atomes avec 3 couches de vide au dessus, permettant d'avoir autant de matière que de vide.

3.2.2 Résultats obtenus

La reconstruction de la cellule de 24 atomes permet d'obtenir la structure 3.3. Il s'agit ici d'une projection en 2 dimensions afin de mieux voir l'effet de la reconstruction sur les atomes de surfaces (correspondant aux couches 1 et 12).

La figure 3.4 présente une super-cellule de silicium contenant 32 atomes, reconstruite de la même manière que a cellule de 24 atomes.

Après avoir obtenu de telles structures, il convient de vérifier si les positions des atomes correspondent à celles que l'on peut trouver dans la littérature.

Comme on peut le voir sur le tableau 3.1, l'écart entre les positions obtenues et celle données par Mendoza et.al. est inférieur à 5%.

Il est important de noter que les positions données en référence [43] ont été obtenues à l'aide d'un

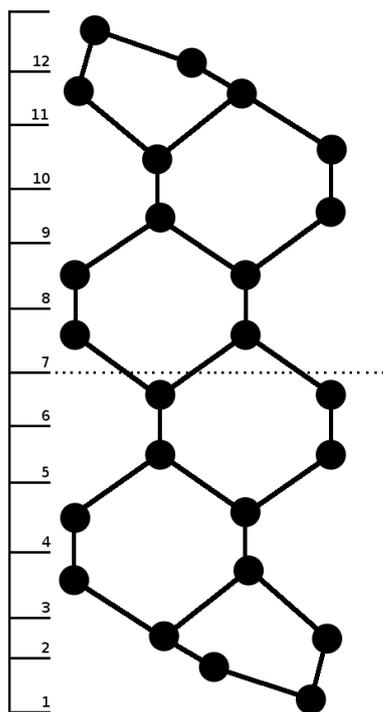


FIGURE 3.3 – Super-cellule reconstruite contenant 24 atomes. On peut décomposer cette cellule en 12 couches. La moitié de la cellule est alors composée de 6 couches.

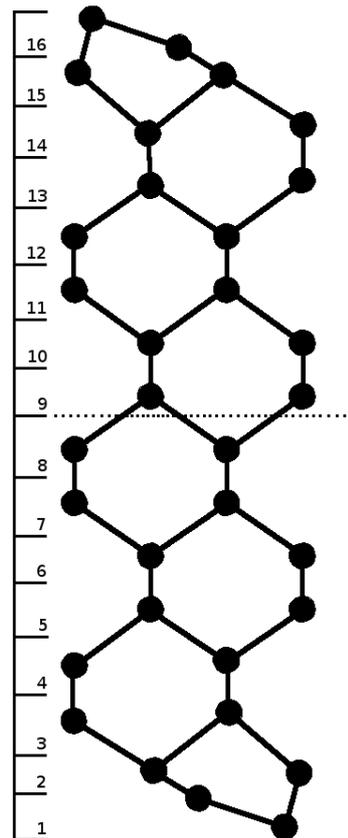


FIGURE 3.4 – Super-cellule reconstruite contenant 32 atomes. On peut décomposer cette cellule en 16 couches. La moitié de la cellule est alors composée de 8 couches.

paramètre de maille légèrement différent, ce qui peut aussi expliquer l'écart entre les deux ensembles de positions.

Mendoza et.al. [43]	Résultats obtenus durant le stage	Ecart relatif (%)
0	0	0
1.32977	1.37900	3.70
-1.3743	-1.30912	4.74
-1.25138	-1.20424	3.77
-4.18081	-4.10008	1.93
-3.70671	-3.68907	0.47
-6.64272	-6.57736	0.98
-6.35769	-6.33601	0.34
-9.04406	-9.01790	0.29
-9.04406	-9.01790	0.29
-11.6094	-11.5629	0.40
-11.6094	-11.5629	0.40

TABLE 3.1 – Comparaison des résultats obtenus par Mendoza *et.al.* et des résultats obtenus durant le stage. Les valeurs sont données en angström.

La figure 3.5 représente de manière schématique un dimère asymétrique. Cela permet d'introduire les grandeurs importantes pour les dimères asymétriques, à savoir Δ_t , d_d et Δ_b . Une comparaison entre les valeurs obtenues et celle obtenues expérimentalement sont présentées dans le tableau 3.2. Comme on peut le voir, mes résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

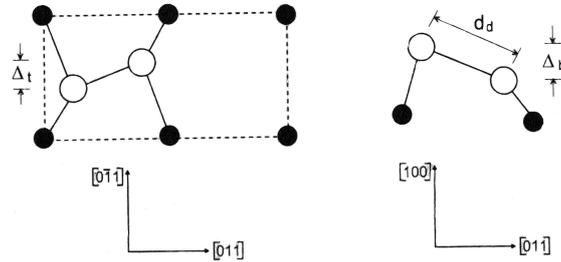


FIGURE 3.5 – Vue du haut et de côté de la géométrie d'un dimère asymétrique. Les longueurs caractéristiques telles que la longueur du dimère d_d et les amplitudes de déformation Δ_t et Δ_b sont indiquées.

Grandeur	Résultats obtenus durant le stage	Valeurs expérimentales [39]
d_d	2.28	2.25
Δ_t	0	0
Δ_b	0.73	0.6

TABLE 3.2 – Comparaison des résultats obtenus durant le stage et des valeurs expérimentales. Les valeurs sont données en angström.

Sur les figures 3.3 et 3.4, on a défini des couches, par analogie avec la définition des couches dans l'article de Hogan et. al. ([44]) qui sont constituées de deux atomes initialement à la même altitude, dans le système non reconstruit.

Chapitre 4

Spectroscopie optique en Tight-Binding

La première partie du stage a consisté à valider les résultats obtenus à partir du programme de Tight-Binding mis en place ainsi qu'à comparer les résultats avec ceux obtenus à partir d'un calcul DFT.

Cette partie vise donc à présenter les premiers résultats obtenus et qui seront utiles par la suite, lors de l'analyse par couches de la réponse optique des matériaux.

4.1 Tight-Binding vs *ab.initio*. en régime linéaire

La première étape dans les vérifications est le calcul de la réponse linéaire.

Dans la suite, le matériau de choix est le silicium.

En effet, ce matériau étant très utilisé, il a été largement étudié. Les résultats attendus aussi bien en DFT que en Tight-Binding sont connus. De plus, il est relativement facile de trouver les paramètres du Tight-Binding dans le cas du silicium.

La figure 4.1 présente une comparaison entre les structures de bandes obtenues pour du silicium en DFT (avec le logiciel Abinit) et en TB.

Sur cette figure on voit aussi la comparaison entre les structures de bandes obtenues en TB pour une base d'orbitale sp^3 et une base sp^3s^* . Comme le suggère les auteurs de l'article [45], il est nécessaire d'ajouter une orbitale s^* afin de simuler les états d sans toutefois avoir à recourir à l'ajout de 5 orbitales d supplémentaires.

Cela permet d'améliorer grandement les résultats du Tight-Binding .

Les bandes de valence reproduisent bien mieux celles obtenues par le calcul DFT dans le cas de la base sp^3s^* que dans le cas de la base sp^3 .

Cependant, comme on peut le constater, les bandes de conduction ne sont pas bien reproduites. Il s'agit d'un des principal défaut du Tight-Binding .

Dans un but de comparaison, le tableau 4.1 présente la valeur du gap pour le silicium calculé par diverses méthodes.

Remarque Cet état de fait trouve son origine dans la façon même dont sont obtenus les paramètres du Tight-Binding .

Afin d'obtenir les paramètres du Tight-Binding , les auteurs de l'article [45], dont sont issus les paramètres, ont choisi plusieurs points de la structure de bande obtenue par un calcul de type Hartree-Fock et ont ajusté les valeurs des paramètres afin de passer au mieux par ces points.

Ces points sont en général des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

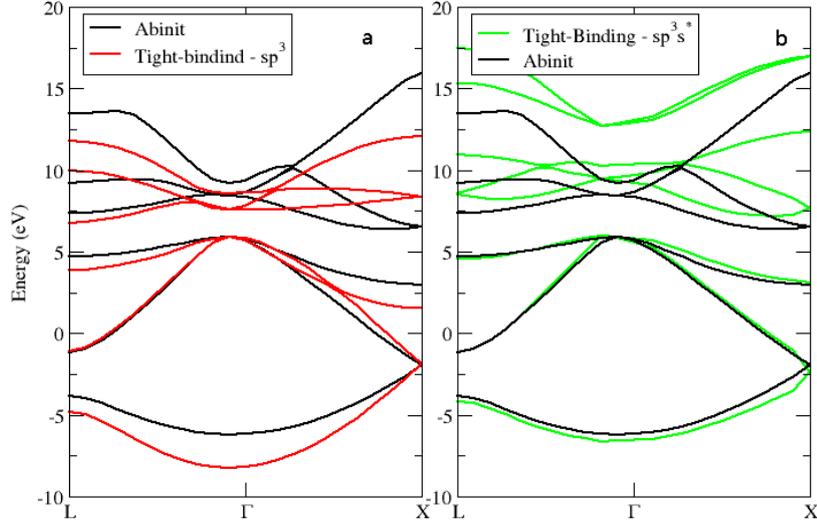


FIGURE 4.1 – Comparaison des structures de bandes pour le silicium. a) Comparaison entre la structure de bande DFT et celle calculée en Tight-Binding pour une base sp^3 . b) Comparaison entre les structures de bandes DFT et Tight-Binding pour une base sp^3s^* .

Méthode	Expérimental(0K) [46]	TB, base sp^3	TB, base sp^3s^*	DFT
Gap indirect (eV)	1.17	0.85	1.18	0.46
Gap direct (eV)		1.65	3.14	2.53

TABLE 4.1 – Comparaison des valeurs du gap pour le silicium.

Dans tout ce qui suit, les courbes présentées pour le Tight-Binding ont été obtenues en utilisant les paramètres issus de l'article de Vogl *et. al.* [45].

Les paramètres étant obtenus par ajustement sur une structure de bande, il ne faut pas être surpris du piètre aspect des spectres de Tight-Binding présentés par la suite.

Il existe néanmoins une manière d'améliorer les spectres de Tight-Binding, en utilisant des termes supplémentaires dans l'hamiltonien, comme expliqué plus longuement en annexe B.

Ces termes sont ajustés sur le spectre optique et sont donc destinés aux calculs des propriétés optiques.

La figure 4.2 présente les résultats obtenus par le programme de Tight-Binding réalisé durant le stage que ce soit en utilisant la formule B.6 ou la formule B.7, qui tient compte des termes intra-atomiques.

Comme on peut le voir, si on ajoute les termes intra-atomiques, le spectre obtenu est bien plus proche du spectre expérimental que si l'on ne tient compte que des termes inter-atomiques.

Ceci démontre l'importance des termes intra-atomiques dans le calcul d'un spectre à l'aide de la méthode du Tight-Binding.

Les valeurs des termes intra-atomiques pour le silicium peuvent être trouvées dans l'article [47].

Il est possible d'étudier la réponse linéaire d'une surface. Pour cela, on utilise la cellule à 24 atomes que l'on a obtenue précédemment. On trace par exemple la partie imaginaire de ϵ_{xx} du tenseur diélectrique en Tight-Binding et en DFT (voir figure 4.3).

On constate que le spectre est modifié par rapport à celui du matériau massif et en particulier on voit apparaître des structures à partir 1.16eV en *ab initio* et 1.19eV en Tight-Binding , c'est à dire à l'intérieur du gap du silicium (supérieur à 2.5eV dans les deux calculs).

Remarque Afin de pouvoir comparer les résultats des deux méthodes, il a fallu, comme dans l'article [49], diminuer toutes les bandes de conduction de 0.5eV dans le calcul Tight-Binding afin comparer les résultats du calcul TB au calcul DFT.

Ce phénomène n'est pas une erreur mais provient en fait de la présence de la surface. En effet, comme on peut le voir sur la structure de bande 4.4 réalisée en Tight-Binding , la présence de la surface implique l'apparition d'états de surfaces à l'intérieur du gap du matériau. Ces états de surfaces sont des bandes qui apparaissent lorsque l'on est en présence d'une surface. En particulier, on peut noter l'apparition dans des régions interdites pour les états du matériau massif d'états directement liés à la présence de la surface.

On vérifie ici que les états sont bien ceux que l'on retrouve dans la littérature ([49]). Le Tight-Binding donne ici un gap direct de 1.19eV, que l'on peut comparer avec la valeur de 1.2eV donnée dans l'article [49].

4.2 Tight-Binding vs ab.initio. pour la RAS

Il est intéressant d'étudier ensuite les différences entre le Tight-Binding et la DFT pour le calcul de la RAS.

Tout d'abord il convient de montrer que les résultats présentés pour la RAS sont compatibles avec les résultats que l'on peut trouver dans la littérature, dans le cas d'une cellule comportant deux surfaces identiques.

Pour cela on prend la surface reconstruite de silicium Si(001)2x1 obtenue précédemment et l'on effectue le calcul du spectre de RAS grâce à la formule 2.20.

La figure 4.5 présente les résultats obtenus par un calcul DFT ainsi que ceux obtenus par Hogan et. al. ([44]) pour le même système.

Comme on peut le constater, les résultats sont en bon accord, ce qui montre bien que la reconstruction de surface est correcte (ou tout du moins cohérente avec celle que les auteurs ont obtenue).

Le même calcul effectué en Tight-Binding donne la figure 4.6. Comme on peut le constater, les résultats sont assez différents de ceux obtenus par DFT. En particulier, on remarque que le signe du premier pic, aux environs de 2eV, est inversé par rapport au signal de RAS calculé grâce à la DFT. On touche ici aux limites du Tight-Binding .

En effet, une telle comparaison entre Tight-Binding et DFT a été effectuée par R. Del Sole *et. al.* ([42]) avec les mêmes résultats. La conclusion des auteurs est que l'omission des seconds voisins dans le schéma du Tight-Binding semi-empirique donne au signal le mauvais signe pour les structures de basses énergies.

Remarque Le seul juge reste l'expérience, qui montre dans le cas de cette surface que le spectre obtenu par DFT est le plus proche de l'expérience.

4.3 Génération de seconde harmonique et Tight-Binding

Dans le cas du silicium, le fait que le matériau soit centro-symétrique implique qu'il possède un tenseur $\chi^{(2)}$ nul.

Afin de vérifier cela, on modélise en Tight-Binding du silicium massif et l'on calcule la composante $\chi_{xyz}^{(2)}$ du tenseur $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$.

Comme on peut le constater sur le spectre 4.7, le spectre obtenu est nul, excepté la divergence numérique que l'on observe pour ω qui tend vers 0.

Ici il est possible de dire que le spectre est nul car on obtient une valeur de $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ de l'ordre de $10^{-4} pm/V$ ce qui est à comparer à 800 pm/V dans le cas du GaAs.

Pour cela, on calcule la réponse d'un autre matériau, le GaAs qui n'est pas centro-symétrique. La figure 4.3 montre une comparaison du résultat obtenu avec un résultat expérimental.

Comme on peut le voir, le résultat est en accord avec l'expérience même si l'accord est plus qualitatif que quantitatif.

Cependant, compte tenu du piètre accord entre les spectres linéaires, ceci n'est pas surprenant. Si l'on avait voulu obtenir de meilleurs résultats, il aurait fallu pour cela changer les paramètres du Tight-Binding pour obtenir un meilleur accord en linéaire et par la même, un meilleur accord sur les spectres de SHG ou plus certainement rajouter des orbitales en utilisant par exemple une base $sp_3s^*d_5$.

Il est reconnu que, pour obtenir une bonne correspondance entre le calcul DFT et l'expérience dans le cas du GaAs, il est nécessaire de prendre en compte les électrons de semi-cœur, c'est à dire les électrons appartenant aux bandes d.

Il semble logique de devoir prendre aussi en compte ces bandes dans un calcul Tight-Binding .

Cependant même si les résultats ne donnent pas un accord parfait, il faut se souvenir que le but du stage n'est pas de reproduire exactement les résultats expérimentaux mais d'obtenir des résultats suffisamment proches pour pouvoir les interpréter simplement. Les résultats obtenus donnent un accord largement suffisant pour pouvoir interpréter les résultats que l'on obtient.

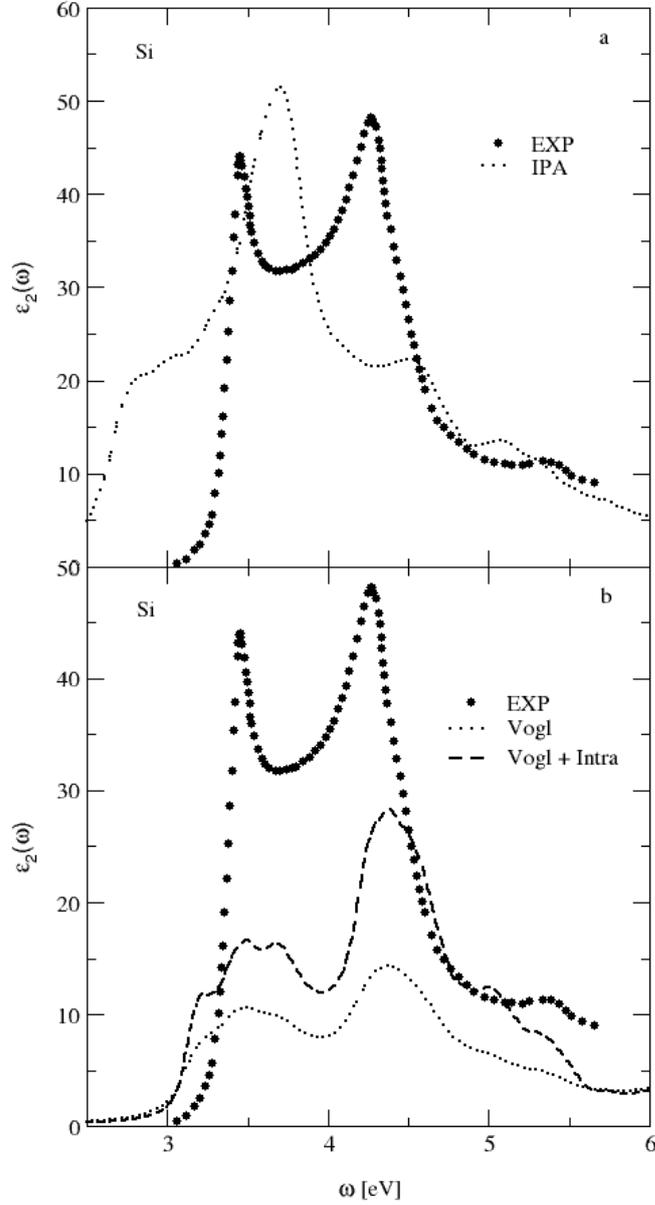


FIGURE 4.2 – Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon pour le silicium massif. (a) Comparaison du spectre expérimental [48] et du spectre obtenu en approximation IPA par un calcul *ab.initio*. (b) Comparaison du spectre expérimental [48] et des spectres obtenus grâce au Tight-Binding . La courbe “Vogl+Intra” à été obtenue à partir de la formule B.7. La courbe “Vogl” a été obtenue à partir de la formule B.6. Les paramètres utilisés dans les deux cas sont ceux donnés dans l'article de Vogl *et.al.* [45]. Le nombre de points \vec{k} utilisé pour les spectres de Tight-Binding est de 1000 et on a pris $\eta = 0.05eV$.

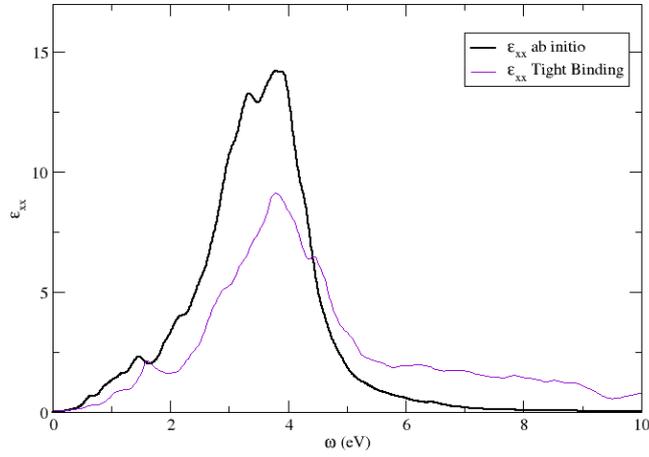


FIGURE 4.3 – Comparaison de la partie imaginaire de ϵ_{xx} pour le Si(001)2x1. Les spectres sont calculés avec 32 points \vec{k} dans la 2DBZ et avec $\eta = 0.1eV$.

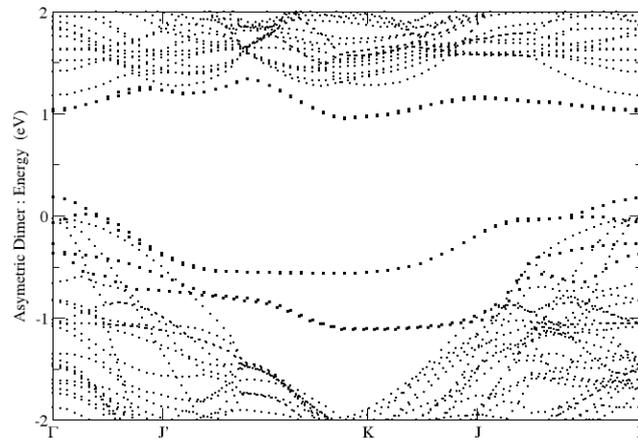


FIGURE 4.4 – Structure de bande du Si(001)2x1 avec un modèle de dimères asymétriques calculée en Tight-Binding . Les points en gras correspondent aux états de surface.

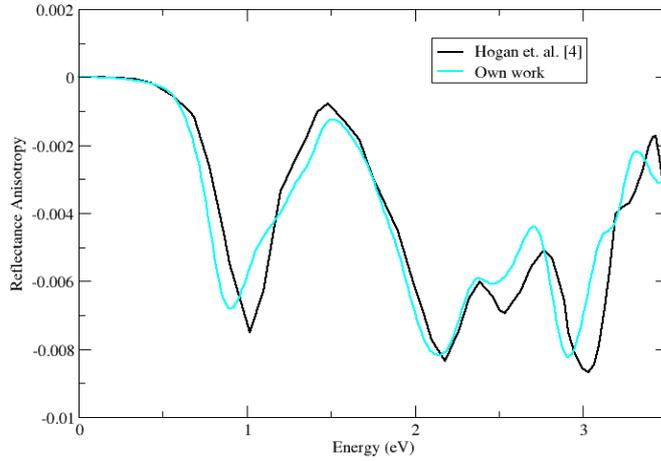


FIGURE 4.5 – Comparaison du signal de RAS calculé en DFT pour le Si(001)2x1. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ceux de l'article [44].

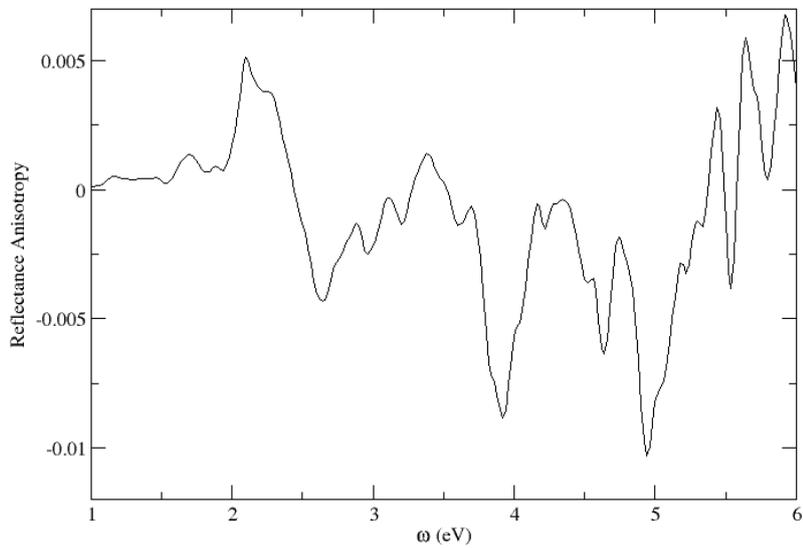


FIGURE 4.6 – Evolution de l'anisotropie de réflectance en fonction de l'énergie du photon pour une surface de silicium. Le spectre est obtenu à partir d'un spectre de surface calculé en Tight-Binding pour 24 atomes avec 200 points \vec{k} et $\eta = 0.05eV$.

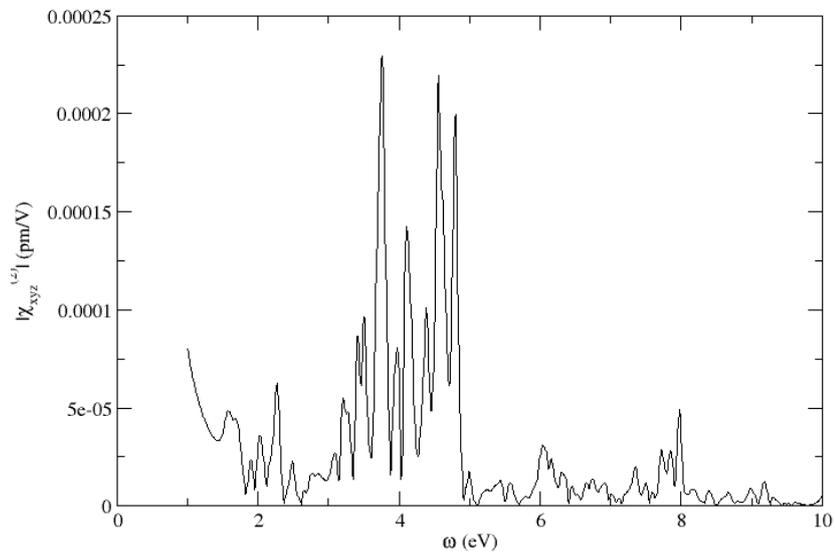


FIGURE 4.7 – Module de la composante $\chi_{xyz}^{(2)}$ du tenseur $\chi^{(2)}$ en fonction de l'énergie du photon pour du silicium. Le calcul est effectué en sommant sur 1000 points dans la zone de Brillouin et on a pris $\eta = 0.05eV$.

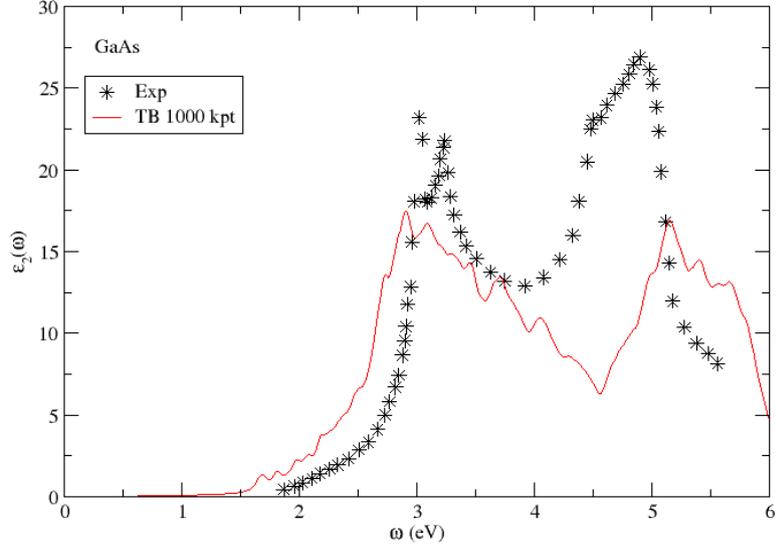


FIGURE 4.8 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon. La courbe de Tight-Binding a été obtenue à partir de la formule B.6. Les paramètres utilisés dans les deux cas sont ceux donnés dans l'article de Vogl *et al.* [45]. Le nombre de points \vec{k} utilisé pour le spectre de Tight-Binding est de 1000 et on a pris $\eta = 0.05eV$. Les valeurs des termes intra-atomiques sont ici $d_{sp_x} = 0.075eV$ et $d_{s^*p_x} = 1.125eV$. Les données expérimentales proviennent de l'article [50]. On peut noter que la courbe de TB reproduit les résultats de l'article [51].

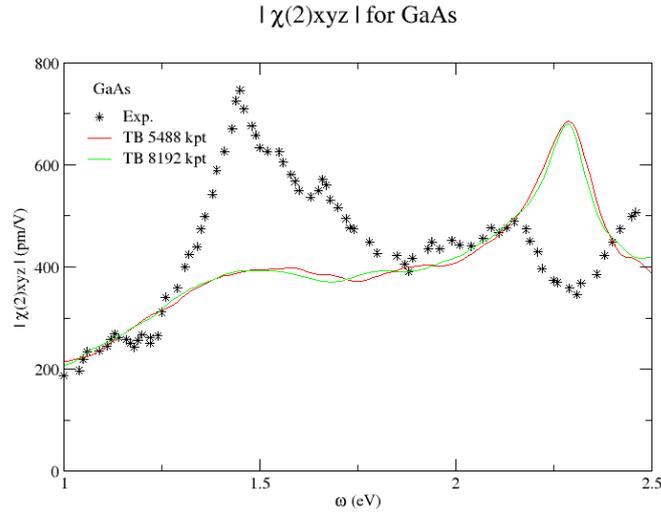


FIGURE 4.9 – Module de $\chi_{xyz}^{(2)}$ pour du GaAs massif. Les courbes de Tight-Binding ont été converties afin d'être exprimées dans les mêmes unités que la courbe expérimentale, à savoir en pm/V. Les nombres de points \vec{k} utilisés pour les spectres sont précisés dans la légende. On a choisi $\eta = 0.05eV$. Les données expérimentales proviennent de l'article [11]

Chapitre 5

Analyse de la seconde harmonique pour les surfaces

Après avoir étudié les matériaux massifs, que ce soit pour la réponse linéaire ou bien la SHG, il convient de s'intéresser aux surfaces.

Dans cette partie, les résultats présentés sont tous obtenus grâce au programme de Tight-Binding réalisé au cours du stage.

Nous allons dans cette partie nous intéresser uniquement au silicium qui est un matériau centro-symétrique.

En effet pour un matériau présentant la symétrie d'inversion, Bloembergen et Pershan ([52]) ont montré que la contribution à la susceptibilité non linéaire du matériau massif disparaissait dans le cadre de l'approximation électrique dipolaire et quelle devenait finie si les contributions magnétique dipolaire et électrique quadrupolaire étaient prises en compte. ([53]).

Ainsi dans le cadre de l'approximation dipolaire, le matériau massif ne contribue pas et la contribution au spectre de SHG ne provient que de la surface.

5.1 Génération de seconde harmonique pour les surfaces

La première chose que l'on peut faire est d'étudier un système possédant deux surfaces reconstruites, à savoir le système obtenu précédemment.

Comme ce système est, comme le silicium massif, centro-symétrique (c'est à dire possédant la symétrie d'inversion), le spectre que l'on pense obtenir doit être nul. Cela se vérifie bien sur la courbe 5.1.

Dans le cas d'une surface, la composante importante à calculer est la composante $\chi_{zzz}^{(2)}$ car c'est celle qui est la plus sensible à la surface.

Pour la même raison que précédemment, il est clair que le spectre obtenu est nul car il est 6 ordres de grandeur en dessous de valeurs typiques telles que le celles du GaAs. Cela provient du fait que le calcul s'effectue en précision finie.

On retrouve bien le fait que pour un matériau centro-symétrique, la génération de seconde harmonique est nulle.

On vérifie aussi que pour une surface comportant deux surfaces non symétriques, comme une surface reconstruite et une surface non reconstruite (où les atomes n'ont pas bougé par rapport à un matériau massif tronqué) donne bien un spectre non nul. On trouve d'ailleurs que $|\chi_{zzz}^{(2)}|$ est de l'ordre de la dizaine de pm/V dans ce cas (figure 5.2).

Dans le cas de la DFT, il n'est pas possible d'étudier la surface non reconstruite car une telle surface est métallique. Les codes utilisés actuellement sont optimisés pour des semi-conducteurs et ne

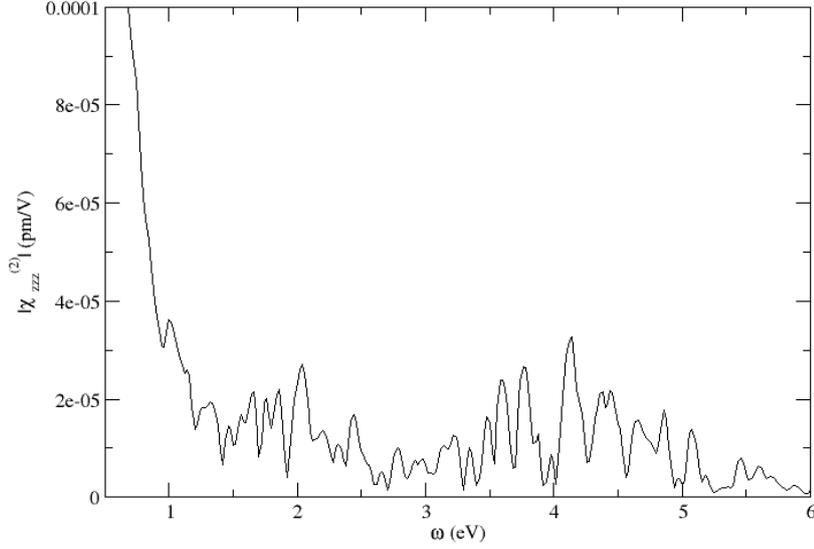


FIGURE 5.1 – Spectre de réponse non linéaire ($|\chi_{zzz}^{(2)}|$) en fonction de la fréquence du photon pour une surface de silicium. Ce résultat est obtenu avec une grille de 200 points dans la zone de Brillouin et $\eta = 0.05eV$.

prennent pas bien en compte les métaux. Cela justifie que l'on ne puisse pas traiter actuellement une surface métallique en DFT.

5.2 Analyse par couches

Afin de pouvoir étudier la réponse optique des surfaces, nous avons développé au cours du stage un formalisme s'appliquant au Tight-Binding et permettant l'interprétation spatiale de la génération de seconde harmonique.

Pour cela, nous avons développé un formalisme permettant une analyse couche par couche de la réponse optique d'un matériau.

5.2.1 Formalisme

On part de la formule

$$\chi^{(2)}(\vec{q} = \vec{q}_1 + \vec{q}_2, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega, \omega) = \frac{-i}{2V\omega^3} \sum_{n, n', n'', \vec{k}} \frac{\vec{q}_2 \vec{v}_{n, n'} (\vec{q}_2 \vec{v}_{n', n''} \vec{q}_1 \vec{v}_{n'', n} + \vec{q}_1 \vec{v}_{n', n''} \vec{q}_2 \vec{v}_{n'', n})}{E_{n, \vec{k}} - E_{n', \vec{k}} + 2\omega + 2i\eta} \quad (5.1)$$

$$\left[\frac{f_{nn''}}{E_{n, \vec{k}} - E_{n'', \vec{k}} + \omega + i\eta} + \frac{f_{n'n''}}{E_{n'', \vec{k}} - E_{n', \vec{k}} + \omega + i\eta} \right] \quad (5.2)$$

On a défini, dans le cadre du Tight-Binding, l'opérateur \vec{v} par la relation suivante (voir annexe

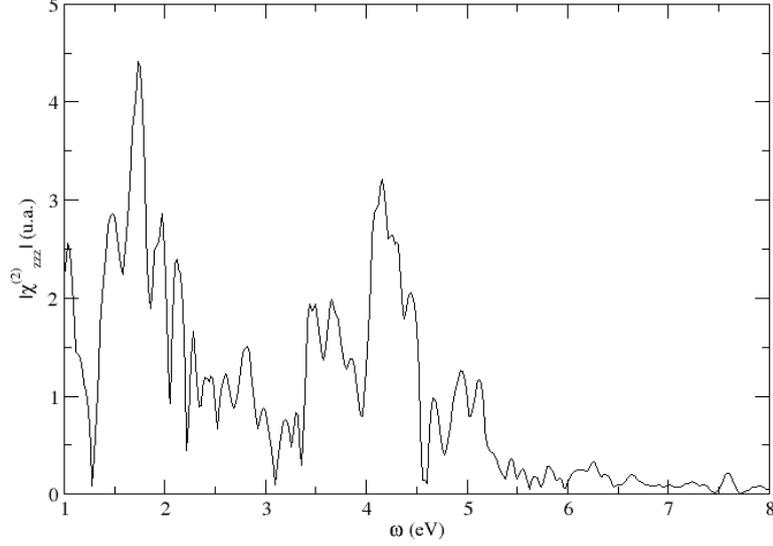


FIGURE 5.2 – Spectre de réponse non linéaire ($|\chi_{zzz}^{(2)}|$) en fonction de la fréquence du photon pour deux surfaces de silicium différentes, une reconstruite, l'autre non. Ce résultat est obtenu avec une grille de 200 points \vec{k} dans la zone de Brillouin et $\eta = 0.05eV$.

B) :

$$\begin{aligned}\vec{v}_{n,n'} &= \sum_{\lambda,\mu} c_\lambda^{n\dagger} c_\mu^{n'} \sum_{\vec{T}} (i\vec{T}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} t_{\lambda,\mu}(\vec{T}) \\ &= \sum_{\lambda,\mu} c_\lambda^{n\dagger} c_\mu^{n'} \nabla_{\lambda,\mu}\end{aligned}\quad (5.3)$$

Donc le terme $\vec{q}_2 \vec{v}_{n,n'} (\vec{q}_2 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_1 \vec{v}_{n'',n} + \vec{q}_1 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_2 \vec{v}_{n'',n})$ a pour expression :

$$\vec{q}_2 \vec{v}_{n,n'} (\vec{q}_2 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_1 \vec{v}_{n'',n} + \vec{q}_1 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_2 \vec{v}_{n'',n}) = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta,\lambda,\mu} c_\alpha^{n\dagger} c_\beta^{n'} c_\gamma^{n''\dagger} c_\delta^{n''} c_\lambda^{n'} c_\mu^n \vec{q} \vec{\nabla}_{\alpha,\beta} (\vec{q}_2 \vec{\nabla}_{\gamma,\delta} \vec{q}_1 \vec{\nabla}_{\lambda,\mu} + \vec{q}_1 \vec{\nabla}_{\gamma,\delta} \vec{q}_2 \vec{\nabla}_{\lambda,\mu}) \quad (5.4)$$

On réécrit maintenant la formule en utilisant une écriture différente : on remplace la somme sur toutes les orbitales par une somme sur les atomes et une somme sur les orbitales associées à chaque atome

$$\sum_{\lambda} \rightarrow \sum_i \sum_{\lambda_i}$$

où $\lambda_i \in \{s^i, p_x^i, p_y^i, p_z^i, s^{*i}\}$ et i est le i -ème atome du système.

Comme on ne va jamais dissocier la seconde somme, on choisit de l'omettre pour alléger les notations. On peut alors réécrire la formule 5.4 sous la forme

$$\vec{q}_2 \vec{v}_{n,n'} (\vec{q}_2 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_1 \vec{v}_{n'',n} + \vec{q}_1 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_2 \vec{v}_{n'',n}) = \sum_{i,j,k,l,u,v} G_{ijkluv}^{mn'n''} \quad (5.5)$$

où l'on a défini $G_{ijkluv}^{mn'n''}$ par

$$G_{ijkluv}^{mn'n''} = \sum_{\alpha_i, \beta_j, \gamma_k, \delta_l, \lambda_u, \mu_v} c_{\alpha_i}^{n\dagger} c_{\beta_j}^{n'} c_{\gamma_k}^{n'\dagger} c_{\delta_l}^{n''} c_{\lambda_u}^{n''\dagger} c_{\mu_v}^n \vec{q} \vec{\nabla}_{\alpha_i, \beta_j} (\vec{q}_2 \vec{\nabla}_{\gamma_k, \delta_l} \vec{q}_1 \vec{\nabla}_{\lambda_u, \mu_v} + \vec{q}_1 \vec{\nabla}_{\gamma_k, \delta_l} \vec{q}_2 \vec{\nabla}_{\lambda_u, \mu_v}) \quad (5.6)$$

Maintenant, on a fait apparaître explicitement une somme sur les atomes.

On note S l'ensemble des atomes dont on veut calculer la contribution au spectre et on définit $f(i)$ la fonction telle que

$$f(i) = \begin{cases} 1 & \text{si } i \in S \\ 0 & \text{si } i \notin S \end{cases} \quad (5.7)$$

On remplace alors l'équation 5.5 par l'équation suivante :

$$\vec{q} \vec{v}_{n,n'} (\vec{q}_2 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_1 \vec{v}_{n'',n} + \vec{q}_1 \vec{v}_{n',n''} \vec{q}_2 \vec{v}_{n'',n}) = \sum_{i,j,k,l,m,n} f(i) G_{ijklmn}^{mn'n''} \quad (5.8)$$

On constate qu'en utilisant cette définition, on peut calculer les spectres à l'aide d'une partition sur les atomes.

Ceci est très important car cela assure que tout les termes sont comptés et que l'on ne fait pas de doubles comptages de termes, ce qui fausserait les interprétations que l'on pourrait faire avec une autre répartition des termes.

A partir de la notion de couches définie précédemment, on peut définir la contribution d'une couche en prenant dans l'ensemble S uniquement les atomes d'une couche.

Si on note $\chi_n^{(2)}$ la contribution de la n -ième couche, on obtient, grâce au fait que l'on a une partition,

$$\chi^{(2)}(\vec{q}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega, \omega) = \sum_{n=1}^N \chi_n^{(2)}(\vec{q}, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega, \omega) \quad (5.9)$$

où N est le nombre total de couches dans le système.

Remarque De la même manière, il est possible de définir $G_{ijkl}^{mn'}$ pour la réponse linéaire par

$$G_{ijkl}^{mn'} = \sum_{\alpha_i, \beta_j, \gamma_k, \delta_l} c_{\alpha_i}^{n\dagger} c_{\beta_j}^{n'} c_{\gamma_k}^{n'\dagger} c_{\delta_l}^{n''} \vec{q} \vec{\nabla}_{\alpha_i, \beta_j} \vec{q} \vec{\nabla}_{\gamma_k, \delta_l} \quad (5.10)$$

5.2.2 Résultats

Afin de vérifier si le formalisme présenté plus haut est pertinent ou non, on commence par décomposer en couche un spectre de réponse linéaire.

Afin d'obtenir des résultats interprétables facilement, il faut prendre une cellule contenant 40 atomes. En effet, cela donne accès à 20 couches, cependant pour un système possédant la symétrie d'inversion comme la surface de silicium, la seconde moitié des couches est équivalente à la première moitié.

Ainsi la couche 11 est équivalente à la couche 10, la couche 12 est équivalente à la couche 9, ...

Sur la figure 5.3, on peut voir le résultat de cette analyse couche par couche.

Comme on pouvait le supposer, les 3 premières couches présentent un aspect très différent des autres, ce qui montre bien que ces couches sont celles qui donnent la contribution de la surface.

Un autre point intéressant est que la contribution des couches converge lorsque l'on rentre dans le

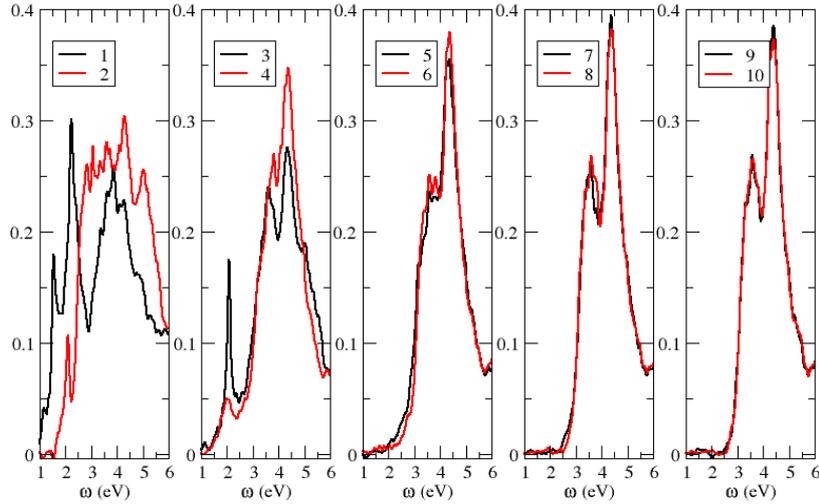


FIGURE 5.3 – Analyse par couches de la partie imaginaire de ϵ_{xx} pour une cellule de 40 atomes. Les courbes représentent l'évolution de la composante ϵ_{xx} du tenseur diélectrique en fonction de l'énergie du photon. Ce résultat est obtenu avec une grille contenant 200 points dans la zone de Brillouin et $\eta = 0.05eV$.

matériau vers une courbe qui ressemble fort au spectre du silicium massif, ce qui est facilement interprétable (plus on est loin de la surface, moins son effet se fait ressentir).

La même analyse peut être effectuée sur la RAS.

Comme la RAS mesure la différence entre les composantes ϵ_{xx} et ϵ_{yy} du tenseur diélectrique, on s'attend à avoir une contribution nulle de la partie centrale du système.

En effet pour un matériaux massif, il n'existe aucune asymétrie entre ces deux composantes.

Seule la reconstruction asymétrique fait que les composantes ϵ_{xx} et ϵ_{yy} du tenseur diélectrique sont différentes.

Comme on peut le constater sur la figure 5.4, la contribution au RAS provient essentiellement de la surface.

L'analyse peut donc être portée à la génération de la seconde harmonique.

Comme on le constate sur la figure 5.5, la contribution, comme dans le cas de la RAS ne vient que de la surface et tend à s'atténuer dans le matériau.

Ainsi il est possible d'extraire le signal provenant de la surface grâce à cette méthode.

Afin de vérifier cela, nous avons pris une cellule beaucoup plus importante, contenant 72 atomes. Ce choix se justifie par le fait que dans le cas de deux surfaces, il est nécessaire de construire une cellule contenant 72 atomes afin d'obtenir la convergence sur le spectre de SHG. Pour 72 atomes, on est sûr que la convergence est atteinte et donc il est possible d'extraire le spectre que l'on voudrait associer à une surface.

Afin de savoir s'il est possible ou non d'associer un spectre à une surface, on réalise l'opération suivante.

On extrait, en prenant les atomes formant la moitié du système, le spectre associé à une surface pour

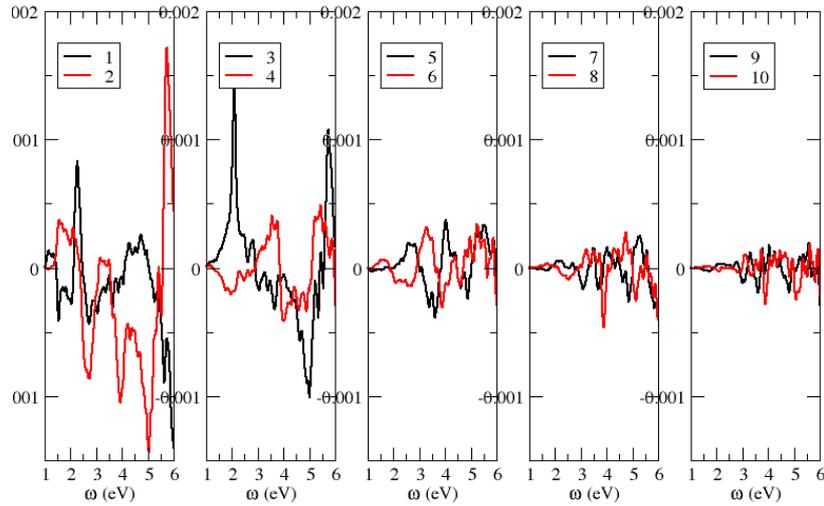


FIGURE 5.4 – Analyse par couches du RAS pour une cellule de 40 atomes. Les courbes représentent l'évolution du signal de RAS en fonction de l'énergie du photon. Ce résultat est obtenu avec une grille contenant 200 points dans la zone de Brillouin et $\eta = 0.05eV$.

un système ayant une surface reconstruite et une surface non reconstruite. Ensuite on réalise la même opération pour un système contenant deux surfaces reconstruites.

La comparaison (figure 5.6) montre que les deux spectres associés à une surface reconstruite mais issus de deux systèmes différents sont identiques.

Ainsi il est possible de conclure que le spectre associé n'est lié que à la surface et non pas au système complet.

On peut ainsi conclure que pour un nombre d'atomes suffisant, les deux surfaces sont indépendantes et donc par la même, qu'il est possible via le formalisme présenté d'associer à chaque surface un spectre.

La figure 5.7 présente l'évolution du spectre de la surface reconstruite en fonction du nombre de couches dont on tient compte pour le calcul.

Comme on peut le voir sur cette figure, la contribution des couches situées au centre du matériau sont négligeables et seules les couches proches de la surface contribuent au signal de seconde harmonique.

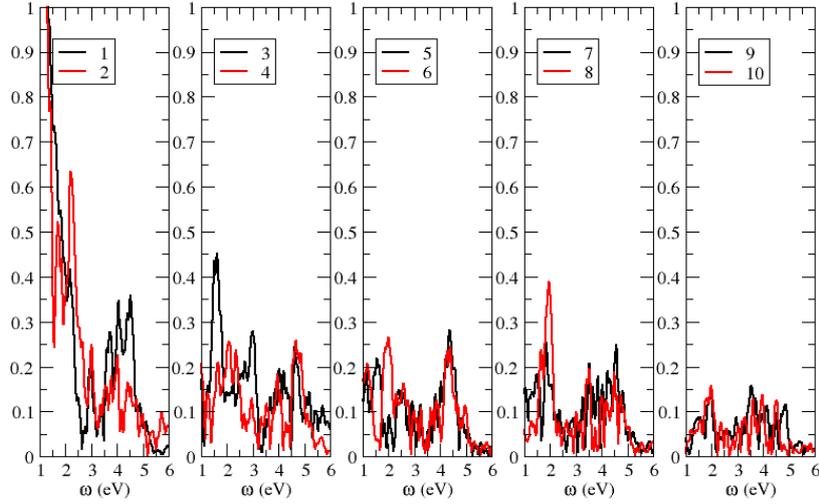


FIGURE 5.5 – Analyse par couches de $|\chi_{zzz}^{(2)}|$ pour une cellule de 40 atomes. Les courbes représentent l'évolution de $|\chi_{zzz}^{(2)}|$ en fonction de l'énergie du photon. Ce résultat est obtenu avec une grille contenant 200 points dans la zone de Brillouin et $\eta = 0.05eV$.

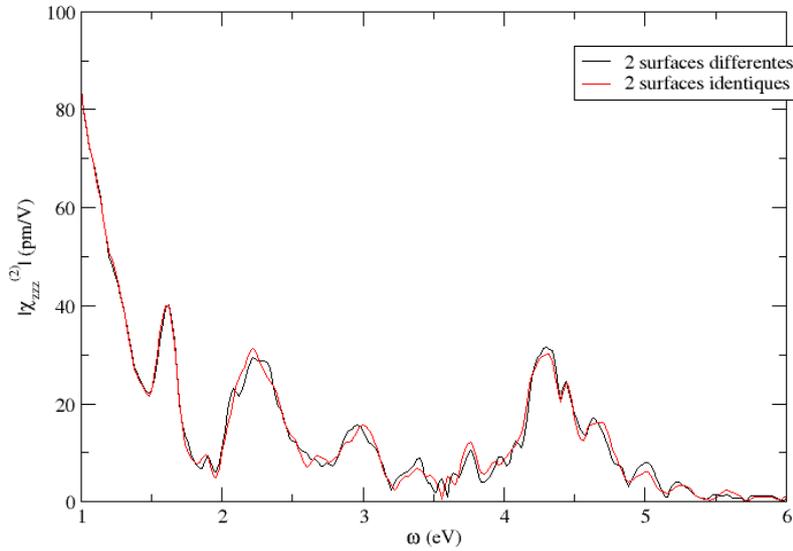


FIGURE 5.6 – Comparaison des spectres associés à la même surface mais calculé pour deux systèmes différents, l'un comportant deux surfaces reconstruites et l'autre comportant une surface reconstruite et une surface non reconstruite. Les deux système comportent chacun 72 atomes et l'on a pris 200 points \vec{k} dans la zone de Brillouin.

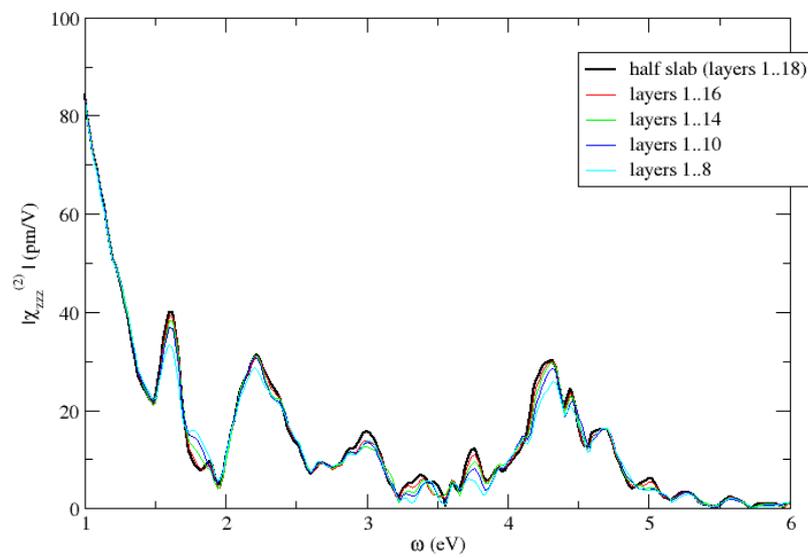


FIGURE 5.7 – Analyse de l’influence du nombre de couche que l’on prend pour effectuer le calcul du spectre de SHG associé à une surface. Le système comporte 72 atomes et l’on a pris 200 points \vec{k} dans la zone de Brillouin.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

Comme il a été présenté plus haut, le formalisme mis en place a permis d'effectuer une analyse spatiale de la génération de seconde harmonique pour des surfaces simples. Les résultats montrent que la contribution au signal ne provient que des premières couches du matériau. Il a ainsi été montré que pour un nombre suffisant d'atomes, les deux surfaces étaient indépendantes. Il est donc possible d'associer à chaque surface son propre signal précisément.

Cependant les résultats obtenus diffèrent des résultats que l'on peut trouver dans la littérature ([14] par exemple) où toutes les couches sont trouvées comme ayant une contribution importante au signal de la surface. Dans ce cas le signal provenant de la surface est considéré comme provenant de la moitié du système.

Ce point reste encore à comprendre car notre analyse semble être capable de séparer les contributions des couches et des surfaces, ce qui n'est pas le cas avec la méthode présente dans la littérature.

On est limité par le fait que les calculs n'ont été effectués que pour le système $\text{Si}(001)(2 \times 1)$. D'autres résultats de la littérature qui pourrait être comparés avec notre analyse ne le sont que pour des systèmes différents tels que la surface $c(4 \times 2)$ de silicium. Il n'est pas possible de comparer à l'expérience les résultats obtenus car le calcul Tight-Binding repose sur trop d'approximations pour être comparable directement à l'expérience.

Le travail à venir consistera à utiliser le formalisme et le fait que l'on peut extraire le signal d'une unique surface afin d'améliorer notre compréhension spatiale de la SHG pour les surfaces. Cela permettra par la suite de pouvoir tester différents cas de figure et de pouvoir voir l'évolution des signaux de chaque surface selon les conditions de simulation choisies.

De plus le calcul sera étendu à d'autres systèmes tels que le silicium hydrogéné $\text{Si}(100)1 \times 1 : \text{H}$ ou la surface de silicium $c(4 \times 2)$ car ces systèmes ont aussi été fortement étudié et nous disposons de beaucoup de résultats théoriques intéressants que l'on souhaiterait confronter aux résultats donnés par notre analyse.

Ces résultats vont nous permettre de progresser dans la description *ab initio* de la SHG sur les surfaces.

Annexe A

Notation de Wood

Lorsque l'on parle de reconstruction de surface, il est important de pouvoir décrire simplement le système que l'on va reconstruire.

Il existe deux types de notations pour caractériser la reconstruction de surface, à savoir la notation matricielle et la notation de Wood, qui est celle que l'on rencontre le plus fréquemment dans la littérature.

La première étape afin de décrire la reconstruction consiste à écrire l'espace chimique S qui compose la surface et de lui ajouter l'orientation cristallographique (hkl) de la surface pour avoir la notation suivante S(hkl).

Cependant, il est clair qu'une telle notation ne suffit pas à définir exactement la reconstruction que l'on va effectuer.

La notation de Wood est, dans sa forme la plus générale, [40]

$$S(hkl)\kappa \left(\frac{|\bar{a}_1|}{|\bar{a}_1|} \times \frac{|\bar{a}_2|}{|\bar{a}_2|} \right) R\phi \quad (\text{A.1})$$

Ici κ peut soit prendre la valeur de 'p' (pour primitive) ou 'c' (pour centrée) selon la définition de la cellule unitaire de la surface.

En général, on omet κ et l'on doit alors comprendre qu'il s'agit d'une cellule unitaire primitive.

La quantité $(m \times n) = \frac{|\bar{a}_1|}{|\bar{a}_1|} \times \frac{|\bar{a}_2|}{|\bar{a}_2|}$ indique le rapport des normes entre les deux vecteurs de la cellule unitaire contenus dans le plan de la surface (\bar{a}_1 et \bar{a}_2) et ceux définissant la super-cellule utilisée pour la reconstruction (\bar{a}_1 et \bar{a}_2).

Enfin l'ajout de $R\phi^\circ$ permet de définir un angle entre les deux ensembles de vecteurs mentionnés précédemment.

Lorsque l'angle entre ces deux ensembles de vecteurs vaut 0° , $R\phi^\circ$ est omis.

Par exemple, une super-cellule étirée selon \bar{a}_1 et non tournée sera noté S(hkl)(2x1) ou plus simplement (2x1).

Si maintenant la super-cellule possède la même taille que la cellule primitive mais qu'elle est tournée par rapport à celle-ci de 45° , on la notera $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$.

Dans le cas d'une reconstruction (2x1) de la surface de silicium (001), c'est à dire dont le vecteur normal à la surface est \vec{e}_z , la notation de Wood sera Si(001)(2x1).

Annexe B

Réponse linéaire dans le cadre du Tight-Binding

B.1 Calcul des éléments de matrice de \hat{v} dans le cadre du Tight-Binding

Le problème avec le terme $\vec{q}\vec{v}$ vient du fait que l'on ne peut pas directement calculer les éléments de matrice de \vec{v} du fait que les fonctions d'ondes sont développées sur une base que l'on ne connaît pas explicitement.

On contourne ce problème en prenant le gradient du hamiltonien dans l'espace des k car ce terme s'exprime facilement en Tight-Binding . [54]

On commence par écrire le développement limité de $H_{\vec{k}+\vec{q}}$ par rapport à \vec{q} :

$$H_{\vec{k}+\vec{q}} = H_{\vec{k}} + \nabla_{\vec{k}} H_{\vec{k}} \vec{q} + \frac{1}{2} \vec{q} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} H_{\vec{k}} \vec{q} + O[(\vec{q})^3] \quad (\text{B.1})$$

D'un autre côté, la théorie k.p donne le développement suivant :

$$H_{\vec{k}+\vec{q}} = H_{\vec{k}} + \vec{q}\vec{v} - \frac{i}{2} [\vec{q}\vec{r}, \vec{q}\vec{v}] + O[(\vec{q})^3] \quad (\text{B.2})$$

Par unicité du développement limité, on peut donc par identification en déduire que $\vec{q}\vec{v} = \nabla_{\vec{k}} H_{\vec{k}} \vec{q}$.

On définit l'opérateur \vec{v} par la relation suivante :

$$\vec{v}_{n,n'} = \langle n, \vec{k} | \vec{v} | n', \vec{k} \rangle = \langle n, \vec{k} | \nabla_{\vec{k}} H_{\vec{k}} | n', \vec{k} \rangle \quad (\text{B.3})$$

On définit le hamiltonien dans le cadre du Tight-Binding par la relation suivante :

$$\langle \lambda, \vec{k} | H(\vec{k}) | \mu, \vec{k} \rangle = H_{\lambda,\mu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} t_{\lambda,\mu}(\vec{T}) \quad (\text{B.4})$$

où $|\lambda, \vec{k}\rangle$ est une orbitale atomique.

Ce qui nous donne pour $\langle \lambda, \vec{k} | \nabla_{\vec{k}} H(\vec{k}) | \mu, \vec{k} \rangle$

$$\langle \lambda, \vec{k} | \nabla_{\vec{k}} H(\vec{k}) | \mu, \vec{k} \rangle = \sum_{\vec{T}} (i\vec{T}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} t_{\lambda,\mu}(\vec{T}) \quad (\text{B.5})$$

En se souvenant que les fonctions de Bloch $|n, \vec{k}\rangle$ s'écrivent dans la base des orbitales atomiques $|n, \vec{k}\rangle = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^n(\vec{k})|\lambda, \vec{k}\rangle$, on obtient l'expression explicite des éléments de matrice de \vec{v} dans le cadre du Tight-Binding .

$$\vec{v}_{n,n'} = \langle n, \vec{k} | \vec{v} | n', \vec{k} \rangle = \sum_{\lambda, \mu} c_{\lambda}^{n\dagger} c_{\mu}^{n'} \sum_{\vec{T}} (i\vec{T}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} t_{\lambda, \mu}(\vec{T}) \quad (\text{B.6})$$

C'est cette dernière expression qui va permettre d'évaluer $\chi_{0,0}^{(0)}(\vec{q}, \omega)$ dans le cadre du Tight-Binding .

B.2 Termes Inter-atomiques, Termes Intra-atomiques

Dans l'esprit du Tight-Binding , l'approximation de base consiste à négliger les interactions inter-atomiques en supposant que le recouvrement des orbitales est nul.

La formule B.6 issue du gradient du hamiltonien ne permet pas de tenir compte que des interactions avec les premiers voisins et donc ne fait apparaître que des termes inter-atomiques dans le calcul des éléments de matrices de \vec{v} .

Dans le cas limite où le recouvrement entre orbitales serait nul, la formule B.6 donnerait donc un spectre uniformément nul alors que ce n'est pas le cas en réalité.

Ainsi il apparaît de manière évidente qu'il faut tenir compte des termes intra-atomiques dans le calcul des éléments de \vec{v} .

Si on se réfère à l'article de Cruz *et al* [55], il est possible de définir une nouvelle formule pour calculer les éléments de matrice de \vec{v} , qui vient remplacer la formule B.6, où l'on tient compte des termes intra-atomiques.

$$\langle n, \vec{k} | \vec{v} | n', \vec{k} \rangle = \sum_{\lambda, \mu} c_{\lambda}^{n\dagger} c_{\mu}^{n'} \sum_{\vec{T}} (i\vec{T}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} t_{\lambda, \mu}(\vec{T}) + i \frac{(E_{n, \vec{k}} - E_{n', \vec{k}})}{\hbar} \sum_{\lambda, \mu, j} c_{\lambda}^{n\dagger} c_{\mu}^{n'} \vec{d}_{\lambda, \mu} \quad (\text{B.7})$$

où $\vec{d}_{\lambda, \mu}$ est l'élément de matrice dipolaire intra-atomique entre deux orbitales différentes ($\lambda \neq \mu$).

Le deuxième terme de l'équation B.7 peut être appelé terme local et ne peut être calculé à partir de l'hamiltonien seul, tel qu'il a été défini précédemment pour le Tight-Binding .

Pour certains semi-conducteurs, le terme local est négligeable devant le premier terme de l'équation. Mais les auteurs lui confère une contribution de 25% sur l'absorption pour le silicium.

Dans un modèle sp^3s^* , les seuls termes non nuls sont $e_x \vec{d}_{sp_x} = 0.27\text{\AA}$ et $e_x \vec{d}_{s^*p_x} = 1.08\text{\AA}$ (avec des termes identiques pour p_y et p_z).

Ces valeurs ont été obtenues par des ajustement sur un spectre de réponse linéaire expérimental.

Il apparaît que l'ajout des termes intra-atomiques permet d'améliorer les spectres optiques linéaires.

Annexe C

Implémentation du Tight-Binding

Le fonctionnement du code de calcul est résumé par le pseudo-code suivant.

```
for  $\vec{k} \in$  grille choisie do  
- Calcul du hamiltonien  
- Diagonalisation du hamiltonien  
- Calcul des éléments de matrice de  $\hat{v}$   
- Ajout de la contribution au spectre pour toutes les fréquences  $\omega$ .  
end for
```

Le code de Tight-Binding utilisé au cours du stage a été implémenté en Fortran 95. Il a ensuite été parallélisé en OpenMP. La parallélisation a été effectuée sur les points k et non sur les transitions comme on peut le voir dans certains codes.

Le code est basé sur un principe de fichiers d'entrées qui, à l'image des autres codes existant, permettent de fixer les différents paramètres du système. A titre d'exemple, la figure C présente un fichier d'entrées du programme de Tight-Binding permettant de calculer le spectre non linéaire dans le cas du silicium massif.

```
! Définition de la maille  
acell 10.18 10.18 10.18 !En Bohr  
rprim 0.0 0.5 0.5  
      0.5 0.0 0.5  
      0.5 0.5 0.0  
! Définition du nombre et des positions des atomes dans la maille  
! Les valeurs sont données en Bohr  
natom 2  
xcart 0 0 0  
      2.545 2.545 2.545  
  
! Définition des paramètres du spectre  
! Les valeurs sont données en eV  
omegai 1.0  
omegae 10.0
```

```

domega 0.01
broad 0.05
nvband 4
scissors 0.0
typecalc 0 ! use typecalc 0 for IPA; -1 for jdos

!On calcul le spectre non linéaire
SHG
q1 0 0 1
q2 0 0 1
q 0 0 1

!Liste des points k sur lesquels on somme
nkpt 32
kpt 1.50000000E-01 8.75000000E-02 0.00000000E+00
      4.00000000E-01 8.75000000E-02 0.00000000E+00
      -3.50000000E-01 8.75000000E-02 0.00000000E+00
      -1.00000000E-01 8.75000000E-02 0.00000000E+00
      1.50000000E-01 2.12500000E-01 0.00000000E+00
      4.00000000E-01 2.12500000E-01 0.00000000E+00
      -3.50000000E-01 2.12500000E-01 0.00000000E+00
      -1.00000000E-01 2.12500000E-01 0.00000000E+00
      1.50000000E-01 3.37500000E-01 0.00000000E+00
      4.00000000E-01 3.37500000E-01 0.00000000E+00
      -3.50000000E-01 3.37500000E-01 0.00000000E+00
      -1.00000000E-01 3.37500000E-01 0.00000000E+00
      1.50000000E-01 4.62500000E-01 0.00000000E+00
      4.00000000E-01 4.62500000E-01 0.00000000E+00
      -3.50000000E-01 4.62500000E-01 0.00000000E+00
      -1.00000000E-01 4.62500000E-01 0.00000000E+00
      1.50000000E-01 -4.12500000E-01 0.00000000E+00
      4.00000000E-01 -4.12500000E-01 0.00000000E+00
      -3.50000000E-01 -4.12500000E-01 0.00000000E+00
      -1.00000000E-01 -4.12500000E-01 0.00000000E+00
      1.50000000E-01 -2.87500000E-01 0.00000000E+00
      4.00000000E-01 -2.87500000E-01 0.00000000E+00
      -3.50000000E-01 -2.87500000E-01 0.00000000E+00
      -1.00000000E-01 -2.87500000E-01 0.00000000E+00
      1.50000000E-01 -1.62500000E-01 0.00000000E+00
      4.00000000E-01 -1.62500000E-01 0.00000000E+00
      -3.50000000E-01 -1.62500000E-01 0.00000000E+00
      -1.00000000E-01 -1.62500000E-01 0.00000000E+00
      1.50000000E-01 -3.75000000E-02 0.00000000E+00
      4.00000000E-01 -3.75000000E-02 0.00000000E+00
      -3.50000000E-01 -3.75000000E-02 0.00000000E+00
      -1.00000000E-01 -3.75000000E-02 0.00000000E+00

```

La diagonalisation du hamiltonien est effectuée grâce à la librairie eispack ([56]).

Actuellement lorsque l'on calcul un spectre linéaire, le programme retourne la partie réelle et la partie imaginaire des composantes suivantes :

$\epsilon_{a_1, a_1}, \epsilon_{a_2, a_2}, \epsilon_{a_3, a_3}, \frac{\epsilon_{a_1, a_1} + \epsilon_{a_2, a_2} + \epsilon_{a_3, a_3}}{3}, \epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}, \frac{\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}}{3}, \epsilon_{xy}, \epsilon_{xz}, \epsilon_{yz}$. où a_1, a_2 et a_3 sont les axes cristallographiques du cristal.

Dans le cas d'un spectre de SHG, le programme retourne $|\chi_{q, q_2, q_1}^{(2)}|, Re(\chi_{q, q_2, q_1}^{(2)})$ et $Im(\chi_{q, q_2, q_1}^{(2)})$.

Bibliographie

- [1] A. E. ; Peters C. W. ; Weinreich G. Franken, P. A. ; Hill. Generation of optical harmonics. 7 :118.
- [2] Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187 :493, 1960.
- [3] [http : //en.wikipedia.org/wiki/second – harmonic _generation](http://en.wikipedia.org/wiki/second-harmonic_generation).
- [4] Y. R. Shen C.Y. Fong. *Physical Review B*, 12 :2325, 1975.
- [5] J. E. Sipe D.J. Moss and H. M. van Driel. *Physical Review B*, 36 :9708, 1987.
- [6] Z. H. Levine. *Physical Review B*, 42 :3567, 1990.
- [7] J. E. Sipe and E. Ghahramani. *Physical Review B*, 48 :11705, 1993.
- [8] C. Aversa and J. E. Sipe. *Physical Review B*, 52 :14636, 1995.
- [9] E. L. Shirley E. K. Chang and Z. H. Levine. *Physical Review B*, 65 :035205, 2001.
- [10] P. H. Hahn R. Leitsmann, W. G. Schmidt and F. Bechstedt. Second harmonic polarizability including electron-hole attraction from band-structure theory. *Physical Review B*, 71 :195209, 2005.
- [11] Hannes Hübener Eleonora Luppi and Valérie Véniard. Ab initio second-order nonlinear optics in solids : Second-harmonic generation spectroscopy from time-dependent density-functional theory. *Physical Review B*, 82 :235201, 2010.
- [12] M. Cini L. Reining, R. Del Sole and Jiang Guo Ping. Microscopic calculation of second-harmonic generation at semiconductor surfaces : As/si(111) as a test case. *Physical Review B*, 50 :8411, 1994.
- [13] N. Arzate and B. S. Mendoza. Polarizable bond model for optical spectra of si(100) reconstructed surfaces. *Physical Review B*, 63 :113303, 2001.
- [14] C. Salazar J. E. Mejia and B. S. Mendoza. Layer-by-layer analysis of second harmonic generation at a simple surface. *Revista mexicana de fisica*, 50 :134, 2004.
- [15] M. Palumbo G. Onida J. E. Mejia, B. S. Mendoza, S. Bergfeld R. Del Sole, and W. Daum. Surface second-harmonic generation from si(111)(1x1)h : Theory versus experiment. *Physical Review B*, 66 :195329, 2002.
- [16] A. Gaggiotti B. S. Mendoza and R. Del Sole. Microscopic theory of second harmonic generation at si(100) surfaces. *Physical Review Letters*, 81 :3781, 1998.
- [17] G. Onida B. S. Mendoza, M. Palumbo and R. Del Sole. *Ab initio* calculation of second-harmonic-generation at the si(100) surface. *Physical Review B*, 63 :205406, 2001.
- [18] J. E. Mejia and B. S. Mendoza. Second-harmonic generation from single-domain si(100) surfaces. *Surface Science*, 487 :180, 2001.
- [19] F. Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Z. Phys.*, 52 :555, 1928.
- [20] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, ii, iii. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24 :99,111,426, 1928.

- [21] E. Hylleraas. Neue berechnung der energie des heelliums in grundzustande, sowie tiefsten terms von ortho-helium. *Z. Phys.*, 54 :347, 1929.
- [22] V. Fock. Näherungsmethode zur losung des quanten-mechanischen mehrkörperprobleme. *Z. Phys.*, 61 :126, 1930.
- [23] L. H. Thomas. The calculation of atomic field. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 23 :542–548, 1927.
- [24] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieto dell’atome. *Rend. Accad. Naz. Lencei*, 6 :602–607, 1927.
- [25] W. Kohn P. Hohenberg. Inhomogenous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [26] Richard M.Martin. *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge university press, 2008.
- [27] L.J. Sham W. Kohn. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [28] S. Redner. Citation statistics from more than a century of physical review. 2004.
- [29] [http : //www.abinit.org](http://www.abinit.org).
- [30] [http : //www.dp - code.org](http://www.dp - code.org).
- [31] R. S. Mulliken. Electronic states. iv. hund’s theory ; second positive nitrogen and swan bands ; alternate intensities. *Physical Review*, 29 :637–649, 1927.
- [32] R. S. Mulliken. The assignment of quantum numbers of electrons in molecules. *Physical Review*, 32 :186–222, 1928.
- [33] F. Hund. Zur deutung einiger erscheinungen in den molekelspektren. *Z. Phys*, 36 :657–674, 1926.
- [34] F. Hund. Zur deutung der molekelspektren. *Z. Phys*, 40 :742–764, 1927.
- [35] Finkelstein and G. E.Horowitz. The assignment of quantum numbers of electrons in molecules. *Z.Physik*, 48 :118, 1928.
- [36] Kinner H. Jones, N. Mott. A theory of the form of the x-ray emission bands of metals. *Physical Review*, 45 :379, 1932.
- [37] G. F. Koster J. C. Slater. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94 :1498–1524, 1954.
- [38] Fransceco Sottile. *Response functions of semiconductors and insulators :from the Bethe-Salpeter equation to time-dependent density functional theory*.
- [39] P. H. Hahn R. Leitsmann, W. G. Schmidt and F. Bechstedt. Second-harmonic polarizability including electron-hole attraction from band-structure theory. *Physical Review B*, 71 :195209, 2005.
- [40] F. Bechstedt. *Principles of Surface Physics*. 2007.
- [41] R. Del Sole. *Photonic Probes of Surfaces*. 1995.
- [42] R. Del Sole B. S. Mendoza M. Palumbo, G. Onida. *Ab Initio* optical properties of si(100). *Physical Review B*, 60 :2522, 1999.
- [43] N. Arzate Bernado S. Mendoza, F. Nastos and J. E. Sipe. Layer-by-layer analysis of the linear optical response of clean and hydrogenated si(100) surfaces. *Physical Review B*, 74 :075318, 2006.
- [44] Giovanni Onida Conor Hogan, Rodolfo Del Sole. Optical properties of real surfaces from microscopic calculations of the dielectric function of finite atomic slabs. *Physical Review B*, 68 :035405, 2003.
- [45] John D. Dow P. Vogl, Harold P. Hjalmarson. A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. *J. Phys. Chem. Solids*, 44 :365–378, 1983.

- [46] C. Kittel. *Introduction a la physique de l'etat solide*. Dunod universite, 1972.
- [47] A. Diaz-Mender M. Cruz-Irisson A. Miranda, R. Vazquez. Optical matrix elements in tight-binding approach. *Microelectronics Journal*, 40 :456–458, 2009.
- [48] L. Vina P. Lautenschlager, M. Garriga and M. Cardona. Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon. *Physical Review B*, 36 :4821, 1987.
- [49] R. Del Sole A. I. Shkrebtii. Microscopic calculation of the optical properties of si(100)2x1 : Symmetric versus asymmetric dimers. *Physical Review Letters*, 70 :2645, 1993.
- [50] Nathalie Vast-Valerio Olevano Lucia Reining Silvana Botti, Fransceco Sottile. Long-range contribution to the exchange-correlation kernel of time-dependant density functional theory. *Physical Review B*, 69 :155112, 2004.
- [51] J. S. Graves T. Dumitrica and R. E. Allen. Second-order susceptibility from a tight-binding hamiltonian. *Physical Review B*, 58 :15340, 2001.
- [52] N. Bloembergen and P. S. Pershan. Light waves at the boundary of nonlinear media. *Physical Review*, 128 :606, 1962.
- [53] Y. R. Shen. *The principles of Nonlinear Optics*. 2003.
- [54] M. Graf and P. Vogl. Electromagnetic fields and dielectric response in empirical tight-binding theory. *Physical Review B*, 51 :4940, 1994.
- [55] M. R. Beltran M. Cruz, J. Tagaena-Martinez C. Wang, and Yuri G. Rubo. Supercell approach to the optical properties of porous silicon. *Physical Review B*, 59 :15381–15387, 1998.
- [56] [http : //www.netlib.org/eispack/](http://www.netlib.org/eispack/).