

Université de Montréal

Calculs des propriétés électroniques du GaAsN, de nanotubes de carbone et de polymères à faible *gap* par méthodes *ab initio*

11806947

par
Guillaume Dumont

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

juillet, 2007

© Guillaume Dumont, 2007.



dc

3

US4

2007

V.019

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Calculs des propriétés électroniques du GaAsN, de nanotubes de carbone et de polymères à faible *gap* par méthodes *ab initio*

présenté par:

Guillaume Dumont

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Richard Leonelli,	président-rapporteur
Michel Côté,	directeur de recherche
Matthias Ernzerhof,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés électroniques de différents matériaux. Toutes les études qui sont présentées dans ce mémoire ont été faites de façon théorique à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Premièrement, il traite d'un semi-conducteur ternaire : le nitrure d'arséniure de gallium (GaAsN). Ce matériau est reconnu comme un candidat prometteur pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Nous étudions plus particulièrement la dépendance de sa largeur de bande interdite à la géométrie du cristal. Nous concluons qu'il serait beaucoup plus efficace de synthétiser des puits quantiques de ce matériau dans la direction $\langle 111 \rangle$. En second lieu, ce mémoire considère la possibilité qu'une transition d'un état isolant à un état conducteur surviennent à très basse température dans les nanotubes de carbone de petit diamètre. Cette transition est connue sous le nom de déformation de Peierls. Si cette transition existe vraiment, il semble qu'elle n'est jamais été prédite auparavant en raison d'un choix de fonctionnelle inadéquat. Enfin, les propriétés de polymères à base d'azote, de carbone, de bore et de soufre sont étudiées. La synthèse de ces nouveaux polymères n'a pas encore été tentée. La présente étude est donc une prédiction des propriétés attendues. Les polymères de cette classe pourraient avoir une largeur de bande interdite très faible ou même être des métaux intrinsèques.

Mots clés : théorie de la fonctionnelle de la densité, arséniure de gallium, nitrure d'arséniure de gallium, GaAs, GaAsN, nanotubes de carbone, polymères, fonctionnelle hybride, déformation de Peierls.

ABSTRACT

In this master's thesis we investigate the electronic properties of different materials. First, we study a ternary semiconductor, namely gallium arsenide nitride (GaAsN). This material is a promising candidate for the fabrication of optoelectronic devices. We focus on the dependence of the band gap width on the crystal geometry. We conclude that the $\langle 111 \rangle$ direction is optimal for the growth of GaAsN quantum wells. Secondly, we consider a possible metal-insulator transition in small radius carbon nanotubes. This transition is known as a Peierls distortion. The main conclusion of this investigation is that the distortion has not yet been predicted because of an inadequate functional. Finally, we study the properties of polymers made of nitrogen, carbon, boron and sulfur. The synthesis of these new polymers has not yet been attempted and the present study is thus a prediction of the properties expected. This class of polymer is interesting for it could have a very small band gap or even be intrinsically conductive. All of these studies are done with the help of computers and within the framework of density-functional theory.

Keywords: density-functional theory, gallium arsenide, gallium arsenide nitride, GaAs, GaAsN, carbon nanotubes, polymers, hybrid functionals, Peierls distortion.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES SIGLES	xi
NOTATION	xiii
REMERCIEMENTS	xiv
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ	3
2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	3
2.2 L' <i>ansatz</i> de Kohn et Sham	4
2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC}	6
2.4 Le choix des fonctions de base	9
2.4.1 Les ondes planes	9
2.4.2 Les orbitales gaussiennes	13
CHAPITRE 3 : LE NITRURE D'ARSÉNIURE DE GALLIUM	17
3.1 Le GaAs et le GaN	18
3.2 Le modèle d'anti-croisement de bandes	20
3.3 Anisotropie de l'interaction inter-azote et propriétés d'émission	22

3.4	Article	23
3.5	Introduction	25
3.6	Method	26
3.7	Results and Discussion	27
3.8	Conclusions	30
3.9	Supercell geometries	32
3.9.1	Bulk GaAsN	32
3.9.2	GaAsN δ -layers	33
3.10	Wave functions	35
CHAPITRE 4 : LES NANOTUBES DE CARBONE		37
4.1	Introduction	37
4.2	Déformation de Peierls et ondulation de la densité de charge	39
4.3	Article	43
4.4	Introduction	46
4.5	Method	48
4.6	Results and Discussion	49
4.7	Conclusions	54
4.8	Optimized geometry of the tubes	56
4.9	Band structures	57
4.10	Phonons	59
4.11	k-space sampling and PA dimerization	60
CHAPITRE 5 : LES POLYMÈRES MÉTALLIQUES		61
5.1	Article	61
5.2	Polymers and oligomers optimized geometries	74
5.3	Bader Charge Analysis	76
5.4	Work Functions	77
5.5	Details of the GW calculations	78
CONCLUSION		80

BIBLIOGRAPHIE 85

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Comparaison entre les paramètres de bandes du GaAs et du GaN calculés avec des PP RRKJ et HGH et les valeurs expérimentales. . .	20
3.2	Lattice constant a and band gap E_g of GaAs, GaN and AlAs. . . .	27
3.3	Equivalent positions, in reduced coordinates scaled by a factor of 4, of the second nitrogen or aluminum subsituent.	34
4.1	Total energy differences between the relaxed CNT structure and the symmetric structure with the PBE0 based functional with $x = 0.3$ and the HSE based functional with $x = 0.25$ and $\omega = 0.0265a_0^{-1}$. . .	54
4.2	Optimized geometries of t -PA, PAc and (n, n) CNTs with $x = 0.3$. .	57
5.1	Énergies de la première excitation dans le borafuorène et le carbazole.	62
5.2	Bader charges for the LPPyB unit cell atoms.	77
5.3	Calculated Ionization Potentials with B3LYP and LDA calculated with gaussian basis set.	78

LISTE DES FIGURES

2.1	Orbitale s contractée à laquelle on ajoute une orbitale s plus diffuse pour former une base DZ.	15
3.1	Largeur des bandes interdites de différents semi-conducteurs de structure de type sulfure de zinc (<i>zinc blende</i>).	18
3.2	Structure de bandes LDA du GaAs.	19
3.3	Réduction de la largeur de la bande interdite du GaAs provoquée par la substitution d'arsenic par de l'azote.	21
3.4	Spectre de photoluminescence (courbes de gauche) et coefficient d'absorption α (courbes de droite) du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$	22
3.5	Les plans d'azote perpendiculaires à la direction de croissance de deux puits quantiques de GaAsN.	24
3.6	$\text{Ga}_{64}\text{As}_{62}\text{N}_2$ (squares) and $\text{Al}_2\text{Ga}_{62}\text{As}_{64}$ (circles) band gaps as a function of the relative orientation of the two substituents.	28
3.7	Calculated band gaps of GaAsN (squares) and AlGaAs (circles) δ -layers in two different directions.	29
3.8	Highest occupied crystal orbital (HOCO) and lowest unoccupied crystal orbital (LUCO) wave functions at Γ of both GaAsN quantum wells at $x = 1/30$	31
4.1	Définition des vecteurs chiral \mathbf{C}_h et de translation \mathbf{T} des nanotubes de carbone.	37
4.2	Structure de bandes B3LYP/6-31G d'un nanotube <i>zigzag</i> (5,0).	38
4.3	Formation d'un état CDW dans une chaîne uni-dimensionnelle conductrice.	40
4.4	Illustration schématique du ramollissement des phonons, aussi connue sous le nom d'anomalies de Kohn, à $q = 0$ et $2k_F$	43
4.5	Relation de dispersion des phonons d'un nanotube (3,3) calculée à une température électronique $T_e = 137$ K.	44

4.6	Most stable configurations obtained for PAc and (n, n) CNTs with $x > 0$	49
4.7	Dimerization amplitude Δa (top panel) and band gap E_g (bottom panel) of t -PA (\square), PAc (\circ) and (n, n) CNTs for $n = 3$ (Δ), 4 (\diamond) and 5 (∇) as a function of the HF exchange percentage included in the functional x	51
4.8	Relative dimerization amplitude $\Delta a(\omega)/\Delta a(0)$ of t -PA (\square), PAc (\circ), (3,3) (Δ) and (4,4) (\diamond) tubes as a function of the cutoff parameter ω in functional (4.11).	52
4.9	Bands structures of (3,3) tube with increasing HF exchange content; from left to right x takes the values 0.0, 0.2 and 0.3.	58
4.10	Dimerization amplitude of t -PA as a function of the number of k -points in the IBZ.	60
5.1	Les structures des molécules de borafuorène et de carbazole.	63
5.2	The atomic structure of the polymers studied.	66
5.3	LDA band structures of ladder-type polythiophene(LPT), ladder-type polypyrrole(LPPy) and ladder-type polyborole(LPB).	67
5.4	Band structures of LPPyB (left) and LPTB (right).	69
5.5	Excitation energies in eV of PT-, LPPyB- and LPTB-based oligomers as a function of the inverse number of unit cells $1/n$	72
5.6	Optimized unit cells of all polymers for the B3LYP and LDA functionals.	75

LISTE DES SIGLES

- BAC** Modèle d'anti-croisement de bandes (*band anti-crossing model*), 20, 21
- BLYP** Fonctionnelle d'échange-corrélation GGA de Becke, Lee, Parr et Yang, 7, 8
- B3LYP** Fonctionnelle d'échange-corrélation GGA de Becke, Lee, Parr et Yang, 8
- BZ** Zone de Brillouin (*Brillouin zone*), 10, 39, 41
- CDW** Onde de densité de charge *Charge density wave*, 41
- CNT** Nanotubes de carbone (*Carbon nanotubes*), 37, 38
- DEL** Diode électroluminescente, 17, 61
- DFT** Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density-functional theory*), 1–3, 7, 16, 21, 80, 82
- DZ** Base double-zeta. Ce type de base contient deux fonctions par couple n, l , les nombres quantiques principal et angulaire, 14
- EP** Méthode de calcul de structure électronique utilisant des pseudopotentiels empiriques (*empirical pseudopotentials*), 21
- GaAs** Arséniure de gallium, 17, 18, 20, 80
- GaAsN** Nitrure d'arséniure de gallium. $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ où x est la fraction d'azote substituée à l'arsenic, 17, 18, 20, 21, 23, 80
- GaN** Nitrure de gallium, 17, 18
- GGA** Approximation du gradient généralisé pour la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} , 7, 8
- HYB** Fonctionnelle hybride. Fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} GGA incluant de l'échange HF. Cette fonctionnelle dépend de la densité et des fonctions d'onde, 8

- GTO** Orbitales de type gaussien ou orbitales gaussiennes (*Gaussian type orbitals*), 9, 12–16
- GW** Approximation *GW*, 8, 61, 62, 83
- HF** Hartree-Fock, 7, 8, 15, 16
- HGH** Pseudopotentiels de Hartwigsen-Goedecker-Hutter, 11
- HK** Hohenberg et Kohn, 3–5
- KS** Kohn et Sham, 3–5
- LDA** Approximation de la densité locale pour la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} , 6–8, 43, 61, 62
- OPW** Onde plane orthogonalisée (*Orthogonalized plane-wave*), 10
- PBE** Fonctionnelle d'échange-corrélation GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof, 7, 8
- PBE1PBE** Fonctionnelle d'échange-corrélation hybride de Perdew, Burke et Ernzerhof., 8, 44
- PD** Déformation de Peierls (*Peierls distortion*), 39, 42
- PL** Photoluminescence, 21
- PP** Pseudopotentiel, 10, 11
- PW** Ondes planes (*Plane-waves*), 9, 12, 15
- RRKJ** Pseudopotentiels de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos, 11
- SCF** Procédure auto-cohérente (*Self-consistent field procedure*), 5, 14
- STO** Orbitales de type Slater (*Slater type orbitals*), 13–15
- SV** Base *split-valence*. Ce type de base contient deux fonctions pour les électrons de valences, mais une seule pour les électrons de coeur, 15
- TDDFT** DFT dépendante du temps (*Time-dependant DFT*), 8, 61, 62, 83

NOTATION

H	Hamiltonien du système d'électrons interagissant
Ψ	Fonction d'onde du système d'électrons interagissant
T	Énergie cinétique des électrons interagissant
V_{ext}	Potentiel externe dû aux noyaux atomiques
V_{int}	Potentiel d'interaction entre les électrons
E_{II}	Potentiel d'interaction entre les noyaux
$\rho(\mathbf{r})$	Densité électronique au point \mathbf{r}
H_{KS}	Hamiltonien du système d'électrons non-interagissant
ψ_i	Fonction d'onde individuelle du $i^{\text{ème}}$ électron
T_s	Énergie cinétique des électrons non-interagissant
E_{H}	Énergie d'Hartree d'interaction coulombienne entre les électrons non-interagissant
E_{XC}	Énergie d'échange-corrélation
ϵ_{XC}	Énergie d'échange-corrélation par électron
ϕ_i	Fonction de base
φ_i	Pseudofonction
\hat{O}	Opérateur de l'observable O
\mathbf{k}	Vecteur d'onde d'un électron
\mathbf{q}	Vecteur d'onde d'un phonon
\mathbf{G}	Vecteur du réseau réciproque
\mathbf{a}_i	Vecteur du réseau de Bravais
E_{cut}	Énergie cinétique de coupure
E_k	Énergie d'un électron libre
(ijk)	Plan cristallin
$\langle ijk \rangle$	Famille de directions cristallines

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier le professeur Michel Côté de m'avoir accueilli au sein de son groupe et de m'avoir fourni un support continu. Par sa passion pour la recherche, sa disponibilité, ses encouragements et conseils, il m'a permis de mener à bien mon projet de maîtrise. J'aimerais aussi remercier les membres du jury, messieurs Richard Leonelli et Matthias Ernzerhof pour l'attention et le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce mémoire ainsi que pour plusieurs discussions édifiantes. Par dessus tout, j'aimerais remercier ma conjointe Isabelle pour m'avoir apporté un support moral et m'avoir encouragé dans mon cheminement. Je veux dédier nombre de remerciements à ma famille pour le soutien et amour. Aussi, je désire remercier tous les étudiants gradués qui ont fait de mon séjour à l'Université de Montréal et plus particulièrement au sein du RQMP une période mémorable de ma vie : Catherine Hudon pour sa désinvolture et son air procrastinateur, Yonathan Anahory pour son entrain et pour être le second frère que je n'ai jamais eu, Marc-André Brière pour toutes ces soirées mémorables dont je ne me souviens plus, Kevin Levasseur-Smith pour ses jeux de mots, Simon Pesant pour son humour et ses talents de bruiteur, Paul Boulanger pour l'aide qu'il m'a fournie, Benjamin Tardif pour m'avoir donné le goût de finir mon mémoire à temps, Jean-Frédéric Laprade pour avoir amené un vent de fraîcheur au groupe et avoir pris le temps de corriger ce mémoire. J'aimerais aussi remercier tous les Babyloniens pour différentes raisons : Roxanne Guénette pour être la meilleure organisatrice de party à ce jour, Patrick Doane et Thelonious Drunk pour un bancroutathon mémorable, Samuel Giard pour son excentricité sans pareille, Hélène Paquette pour ses sandwiches à la laitue, Pierre-Luc Roussel pour sa beauté, Philippe Hamel pour une course digne d'un marathonien, Laurier Dello Sbarba pour sa folie, Ariane Longpré-Lauzon pour son seul et unique N et Vincent Poitras pour le long-island-iced-tea-calimocho. Enfin, j'aimerais remercier tous les contribuables canadiens sans lesquels je n'aurais pas été payé pendant ces deux années.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le calcul des propriétés électroniques des matériaux à l'aide de méthodes *ab initio* est un sujet de recherche très actif et prolifique. Que ce soit pour confirmer des observations expérimentales ou effectuer des prédictions sur les propriétés de matériaux qui n'ont pas encore été synthétisés, ces calculs sont toujours très complexes et ne sont réalisables qu'avec l'aide d'ordinateurs. Dans ce mémoire, nous faisons une utilisation répétée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[1], une des méthodes les plus utilisées pour ce genre de calculs. Cette théorie tente d'obtenir l'état fondamental d'un système de N électrons interagissant entre eux et avec les noyaux atomiques par l'entremise d'un potentiel coulombien. Dans ce qui suit nous introduirons les équations de base qui définissent ce problème.

Lorsqu'on veut calculer les propriétés d'un matériau de façon *ab initio*, on doit diagonaliser l'hamiltonien du système d'électrons interagissant entre eux et avec les noyaux[2]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

où les indices en minuscules correspondent aux électrons et ceux en majuscules aux noyaux. Donc les \mathbf{R}_I , Z_I et M_I indiquent la position, la charge et la masse du $I^{\text{ème}}$ noyau, tandis que \mathbf{r}_i est la position du $i^{\text{ème}}$ électron et m_e dénote la masse de l'électron. En pratique, cette équation est presque toujours solutionnée dans l'approximation de Born-Oppenheimer qui néglige le terme cinétique des noyaux (le premier terme sur la seconde ligne de 1.1) sous la supposition que la réponse du nuage électronique à une perturbation est beaucoup plus rapide que celle des

noyaux. Cet hamiltonien peut s'écrire sous une forme plus compacte

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{int}} + E_{II}, \quad (1.2)$$

où \hat{T} , \hat{V}_{ext} et \hat{V}_{int} désignent respectivement l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, le potentiel dû aux noyaux agissant sur les électrons¹ et le potentiel d'interaction inter-électrons correspondant aux premier, deuxième et troisième termes de l'équation 1.1. Le terme E_{II} contient l'interaction coulombienne entre les noyaux et tout autre terme ne faisant pas intervenir les électrons.

Cette équation est impossible à solutionner directement dans la plupart des cas. C'est pourquoi nous avons besoin de théories comme la DFT qui rendent le problème envisageable. Le chapitre suivant est dédié à l'introduction de cette théorie.

Les chapitres qui suivent porteront sur les différents articles auxquels j'ai participé. Ils seront composés de la façon suivante : d'abord une courte introduction au sujet de l'article ainsi qu'aux motivations de l'étude et ensuite l'article lui-même.

¹On appelle ce potentiel, potentiel externe

CHAPITRE 2

COURTE INTRODUCTION À LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

Depuis les fameux articles de Hohenberg et Kohn (HK)[1] et de Kohn et Sham (KS)[3], la théorie de la fonctionnelle de la densité a connu un essor incroyable et s'est révélée être une théorie très efficace pour le calcul de propriétés des matériaux. Une des raisons pour un si fort engouement est la simplicité dans laquelle s'expriment les deux théorèmes fondamentaux de HK[1] sur lesquels repose cette théorie.

2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Comme susmentionné, ce sont les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont à la base de la DFT. Le premier de ceux-ci établit que la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ détermine uniquement le potentiel externe \hat{V}_{ext} (à une constante près) qui, lui, détermine uniquement l'hamiltonien \hat{H} .

Le second établit qu'il existe une fonctionnelle $E_{\text{HK}}[\rho]$ de l'énergie valide pour n'importe quel potentiel externe \hat{V}_{ext} et que le minimum global de cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental. Aussi, le deuxième théorème établit que la densité $\rho(\mathbf{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est exactement la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Habituellement cette fonctionnelle est décomposée de la même façon que \hat{H} (1.2) :

$$E_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{int}}[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

Ces théorèmes réduisent considérablement l'effort nécessaire à la solution de l'hamiltonien (1.2). En effet, habituellement on tenterait de résoudre

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

où $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ est une fonction des positions \mathbf{r}_i des N électrons. Nous ferions alors face à un problème avec $3N$ degrés de liberté. Toutefois, les théorèmes de HK nous disent que la densité $\rho(\mathbf{r})$ est suffisante pour solutionner le problème. Ceci revient à donc à dire que le nombre de degrés de liberté du système passe de $3N$ à 3, réduisant ainsi dramatiquement la complexité du problème. Par contre, on ne connaît, à ce jour, aucune façon de déterminer la densité sans une connaissance préalable des fonctions d'onde Ψ . Les théorèmes de HK et la DFT demeurent néanmoins des outils particulièrement utiles grâce à l'*ansatz* de Kohn et Sham.

2.2 L'*ansatz* de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont développé une façon praticable de mettre à profit les théorèmes de HK. Plutôt que de tenter de résoudre l'hamiltonien du système d'électrons interagissant (1.2), ils supposent qu'il est possible de définir un problème auxiliaire d'électrons indépendants ayant, dans l'état fondamental, la même densité ρ_0 que le système original. C'est à dire que nous avons un hamiltonien à une particule

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.3)$$

où les ψ_i sont les fonctions d'onde des N électrons avec lesquelles on peut écrire la densité électronique

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4)$$

où le facteur 2 vient des spins. Si un tel système existe¹, les théorèmes de HK nous garantissent que la densité ρ_0 et l'énergie totale trouvée pour le problème auxiliaire seront aussi celles du problème réel.

Si le système d'électrons non interagissant de Kohn et Sham veut reproduire le mieux possible le système original, il doit incorporer les effets de l'interaction entre les électrons d'une façon ou d'une autre. Conséquemment, dans le formalisme de

¹Il n'existe aucune preuve rigoureuse de l'existence d'un tel système.

KS, on réécrit la fonctionnelle (2.1) sous la forme suivante

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}\rho(\mathbf{r}) + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.5)$$

où T_s est l'énergie cinétique des électrons non interagissant et $E_{\text{H}}[\rho]$ est l'énergie d'Hartree qui s'écrit

$$E_{\text{H}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.6)$$

L'énergie d'interaction E_{int} de (2.1), i.e. du système d'électrons interagissant, est donc remplacée par un terme de répulsion coulombienne ne faisant intervenir que la densité, E_{H} , et un terme d'échange et corrélation, E_{XC} . Ce dernier comprend aussi la différence entre l'énergie cinétique du système non-interagissant avec celle du système interagissant :

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[\rho] + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle - E_{\text{H}}[\rho]. \quad (2.7)$$

Si on connaissait la valeur exacte de cette fonctionnelle d'échange-corrélation nous aurions, en principe², la solution exacte du problème original. La précision de l'énergie et de la densité de l'état fondamental du système interagissant ne dépend donc que de la qualité de l'approximation de cette fonctionnelle.

Une fois cette approximation établie, afin de mettre en place un code capable d'utiliser la puissance des théorèmes de HK et de l'*ansatz* de KS, il faut choisir une base de fonctions dans laquelle les fonctions d'onde des électrons indépendants ψ_i seront exprimées. Comme ces fonctions sont inconnues, le problème auxiliaire de Kohn et Sham devra être solutionné à l'aide d'une procédure auto-cohérente (SCF), i.e. un ensemble de fonctions d'essai est généré et utilisé dans l'équation (2.3) qui, elle, donne un autre ensemble de fonctions qui sont à leur tour insérées dans cette même équation. Cette procédure est ensuite répétée jusqu'à ce que les fonctions d'onde d'entrée et de sortie ne diffèrent pas plus que d'un critère de convergence préétabli.

²Ceci dépend de la validité de l'*ansatz* de Kohn et Sham.

Les deux prochaines sections introduisent les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation les plus courantes, ainsi que les deux types de bases de fonctions utilisés dans le reste de cet ouvrage.

2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC}

Il existe différentes façons d'approximer la fonctionnelle d'échange-corrélation. Les plus couramment utilisées peuvent se diviser en trois catégories :

- LDA** Approximation de la densité locale ;
- GGA** Approximation du gradient généralisé ;
- HYB** Fonctionnelles hybrides.

L'approximation de la densité locale (LDA) est la plus simple des trois et consiste à supposer que l'énergie d'échange et de corrélation par électron situé à la position \mathbf{r} , $\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$, est égale à l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons ayant la même densité $\rho(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} , $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$. Ainsi la fonctionnelle d'échange-corrélation LDA s'exprime ainsi

$$E_{XC}^{\text{LDA}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} (\epsilon_X^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_C^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]) \rho(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

où la partie de corrélation $\epsilon_C^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ est habituellement paramétrisée afin de reproduire les résultats des calculs Monte-Carlo de Ceperley-Alder[4]. En effet, les contributions d'échange et de corrélation sont souvent séparées l'une de l'autre dans l'expression de E_{XC} . Par exemple, pour une LDA

$$E_{XC}^{\text{LDA}} = E_X^{\text{local}} + E_C^{\text{local}} \quad (2.9)$$

En dépit de sa simplicité, la LDA fonctionne remarquablement bien, même dans les systèmes très inhomogènes, et constitue un bon point de départ pour l'élaboration d'approximations plus évoluées comme les GGA. En effet, même si la LDA reproduit suffisamment bien différentes propriétés physiques telles que la géométrie, les

propriétés élastiques et les modes de vibrations, d'autres comme les enthalpies de réaction et les énergies de liaison sont incorrectement décrites par cette approximation.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) représente une amélioration par rapport à la LDA, car elle tient compte non seulement de la densité électronique ρ à \mathbf{r} , mais en tout point et aussi du module de son gradient $|\nabla\rho|$. Ce type de fonctionnelles s'écrit donc,

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{\text{XC}}[\rho, |\nabla\rho|] \rho(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

ou

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = E_{\text{X}}^{\text{local}} + \Delta E_{\text{X}}^{\text{non local}} + E_{\text{C}}^{\text{local}} + \Delta E_{\text{C}}^{\text{non local}} \quad (2.11)$$

où, à nouveau, les contributions d'échange et de corrélation ont été séparées. Ces dernières sont aussi décomposées en deux termes : un local (LDA) et un non local (propre à la GGA). Ces fonctionnelles sont, en principe, mieux adaptées pour traiter les systèmes très différents du gaz d'électrons homogène. Des exemples de fonctionnelles GGA sont celles de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)[5, 6] et Becke, Lee, Parr et Yang (BLYP)[7, 8]. Ce type de fonctionnelles résout nombre de problèmes de la LDA et y est essentiellement équivalent au niveau computationnel. Toutefois, les GGA demeurent trop limitées pour remplacer définitivement les LDA. En effet, les LDA et les GGA sous-estiment souvent la localisation de la charge ainsi que la largeur de la bande interdite³. D'un autre côté, la méthode Hartree-Fock (HF) surestime ces quantités, ainsi une fonctionnelle qui approximerait l'énergie d'échange-corrélation en partie comme une GGA et en partie comme dans la mé-

³En réalité, la sous-estimation de la largeur de la bande interdite n'est pas un problème des fonctionnelles LDA ou GGA, mais plutôt une limitation intrinsèque de la DFT. Celle-ci étant une théorie d'état fondamental par définition, les états excités calculées à l'aide de cette théorie ne correspondent pas parfaitement à ceux du système réel. Toutefois, il s'avère que la forme de l'Hamiltonien qu'utilise cette théorie fait en sorte que les états excités calculés sont souvent une approximation raisonnable des états réels. Par conséquent, on entend que la courbure des bandes et les différences d'énergie entre différents points de la structure de bandes seront bonnes, mais que la largeur de la bande interdite sera presque systématiquement sous-estimée.

thode HF pourrait régler ces problèmes. De telles fonctionnelles existent et sont présentées ci-dessous.

Les fonctionnelles hybrides (HYB), quant à elles, sont habituellement construites à partir de fonctionnelles GGA dans lesquelles on remplace une certaine portion de l'échange local et non local par de l'échange HF⁴ :

$$E_{XC}^{HYB} = (1 - x)[E_X^{local} + \Delta E_X^{non-local}] + xE_X^{HF} + E_C^{local} + \Delta E_C^{non-local} \quad (2.12)$$

ou d'une façon plus générale

$$E_{XC}^{HYB} = a_1[a_2 E_X^{local} + a_3 \Delta E_X^{non-local}] + a_4 E_X^{HF} + a_5 E_C^{local} + a_6 \Delta E_C^{non-local} \quad (2.13)$$

où les a_i sont des coefficients qui prennent une valeur entre 0 et 1. Ainsi, on nommera une HYB en termes des fonctionnelles d'échange et de corrélation à partir desquelles elle est construite et du nombre de paramètres a_i nécessaires pour la définir. Par exemple, la fonctionnelle à un paramètre PBE1PBE[5, 6] est simplement la fonctionnelle PBE avec 75 % de son échange habituel et 25 % d'échange HF⁵. Une des fonctionnelles hybrides les plus populaires, surtout auprès de la communauté des chimistes, est la B3LYP[9, 10] qui est construite à partir de la GGA BLYP⁶. Ces fonctionnelles sont reconnues pour reproduire avec une meilleure précision que les LDA et les GGA les valeurs des *gaps*⁷ de différents systèmes allant des solides aux molécules organiques.

Malgré que dans une situation donnée une certaine fonctionnelle puisse parvenir à reproduire une propriété quelconque et qu'une autre y faillisse, aucune de ces fonctionnelles n'est exacte et, si l'on désire avoir des prédictions plus fiables il faudra utiliser des théories plus évoluées. Dans le cas particulier des états excités d'un système, la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

⁴On utilisera l'expression échange exact comme synonyme d'échange HF.

⁵Pour la PBE1PBE $a_1 = 0.75$, $a_4 = 0.25$ et $a_i = 1.00$ pour tout autre i dans (2.13).

⁶Pour la B3LYP $a_2 = 0.72$, $a_3 = 0.80$, $a_4 = 0.20$, $a_6 = 0.81$ et $a_i = 1.00$ pour tout autre i dans (2.13).

⁷Pour alléger le texte nous emploierons l'anglicisme *gap* comme synonyme de la bande interdite.

(TDDFT) et l'approximation GW (GW) sont des exemples de théories de plus haut niveau.

2.4 Le choix des fonctions de base

Les fonctions d'onde à un électron ψ_i doivent être décomposées en fonctions de base comme tout problème aux valeurs propres doit exprimer ces vecteurs propres dans une base de vecteurs donnée. Le choix le plus judicieux pour une telle base de fonctions dépend considérablement du problème que l'on désire traiter. En effet, chaque type de fonctions de base a ses avantages et ses inconvénients particuliers. Parmi les types de bases de fonctions les plus couramment utilisés on retrouve les ondes planes (PW) et les orbitales de type gaussien (GTO). De façon générale, le développement d'une fonction d'onde en fonctions de base s'écrit

$$\psi_i = \sum_{p=1}^M c_{p,i} \phi_p \quad (2.14)$$

où les ϕ_p sont les fonctions de base et les $c_{p,i}$ des coefficients complexes. Dans ce qui suit, nous exposerons les principales caractéristiques qui motivent le choix des deux bases susmentionnées ainsi que la manière dont elles se définissent en pratique.

2.4.1 Les ondes planes

Les PW sont très utilisées pour calculer les propriétés des systèmes étendus comme les cristaux. En effet, selon le théorème de Bloch, les fonctions d'onde d'un système dont le potentiel a la propriété de périodicité suivante

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + n\mathbf{a}) \quad (2.15)$$

où \mathbf{a} est un vecteur du réseau cristallin et n un entier, s'écrivent

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_i(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

où les $f_i(\mathbf{r})$ sont des fonctions de même période que le potentiel. Il est donc naturel d'exprimer les fonctions d'onde ψ_i en terme d'ondes planes

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.17)$$

où les \mathbf{G} sont les vecteurs du réseau réciproque. Manifestement, en pratique cette somme doit être tronquée à un vecteur \mathbf{G}_{\max} ou, d'une façon équivalente, à une énergie cinétique maximale (*cut-off kinetic energy*)⁸

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 |\mathbf{G}_{\max}|^2}{2m_e}. \quad (2.18)$$

Cette contrainte fait en sorte que notre base est définie à l'intérieur d'une sphère dans l'espace réciproque et le module de \mathbf{G}_{\max} en est le rayon. Elle ne donne cependant aucune indication sur le nombre de vecteurs \mathbf{G} contenus dans notre base. Comme chaque onde plane remplit complètement l'espace réciproque, c'est le rapport entre le volume de la sphère mentionnée ci-haut et celui de la première zone de Brillouin (BZ) qui déterminera le nombre d'ondes planes nécessaire à la base. Aussi, il est important de noter que, comme on ne traite que les électrons ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cut} , les ondes planes sont presque toujours utilisées en conjonction avec des pseudopotentiels. Ceux-ci ont pour rôle d'empêcher les électrons de coeur, qui possèdent de très grandes énergies cinétiques, de nécessiter une base ayant une énergie de coupure élevée.

2.4.1.1 Les pseudopotentiels

L'idée de pseudopotentiel (PP) est dérivée de celle des ondes planes orthogonales (OPW)[11] qui consiste à définir une fonction composée d'une partie d'onde plane et d'une partie localisée

$$\chi_p = e^{i\mathbf{k}_p\cdot\mathbf{r}} + \sum_c b_c \psi_p^c(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

⁸L'énergie cinétique d'un électron libre de vecteur d'onde \mathbf{k} étant $T = \hbar^2 |\mathbf{k}|^2 / 2m_e$

où celle-ci fut originalement choisie comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde de coeur ψ_p^c tandis que les coefficients b_c furent choisis tels que les OPW χ_p sont orthogonales entre elles et aux fonctions de coeur. Ces fonctions forment donc une base et il est possible d'exprimer toutes les fonctions d'onde en leurs termes. Une telle combinaison linéaire comprendra aussi une partie localisée φ_i^c et une partie lisse d'ondes planes φ_i^v , appelées pseudofonctions,

$$\varphi_i^v(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c'_{i,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.20)$$

Cette transformation permet de redéfinir le problème (2.3) comme

$$H_{\text{KS}}\psi_i^c = \epsilon_i^c\psi_i^c \quad (2.21)$$

et

$$(H_{\text{KS}} + V^R)\varphi_i^v = \epsilon_i^v\varphi_i^v \quad (2.22)$$

où

$$V^R\varphi_i^v = \sum_j (\epsilon_i^v - \epsilon_j^c) \left(\int d\mathbf{r}' \psi_i^{c*} \varphi_i^v \right) \psi_i^c. \quad (2.23)$$

Ceci permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence en ajoutant un terme V^R à l'hamiltonien. En termes plus clairs, les pseudopotentiels permettent de remplacer les fonctions d'onde réelles ψ_i par des pseudofonctions plus lisses φ_i^v qui nécessitent moins de composantes de Fourier. Manifestement, cette transformation n'est nécessaire que près du noyau atomique, c'est pour cette raison que tous les pseudopotentiels sont définis à l'intérieur d'un rayon de coupure, après quoi les pseudofonctions d'onde correspondent exactement aux fonctions réelles. Le choix particulier d'orthogonaliser les fonctions de valence à celles du coeur n'est pas unique et peut donc être changé. La classe particulière de pseudopotentiels utilisée dans cet ouvrage utilise en fait des transformations arbitraires des fonctions d'onde, lesquelles sont choisies de façon à reproduire un pseudopotentiel du type présenté ci-haut[12]. Ces pseudopotentiels sont dits à norme conservée, car il conserve la

charge électronique totale à l'intérieur du rayon de coupure. Par ailleurs, la méthode présentée ci-haut présente différents problèmes qui limitent son utilisation. Entre autres, étant donné que $\epsilon_i^v - \epsilon_j^c > 0$, ce type de pseudopotentiel contient un terme répulsif dans la région de coeur. Différentes méthodes ont été imaginées pour rendre les pseudopotentiels plus efficaces, dont les méthodes de Hartwigsen-Goedecker-Hutter (HGH)[13] et Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ)[14]. La première méthode fut introduite pour faciliter l'intégration sur une grille dans l'espace réel. Un autre des avantages des pseudopotentiels HGH est qu'ils s'expriment sous forme analytique et peuvent être contrôlés à partir d'un petit nombre de paramètres. Ce type de PP se prête donc bien à une optimisation empirique de certaines de leurs propriétés. En effet, dans le chapitre 3 nous utilisons des pseudopotentiels HGH modifiés de manière à reproduire la structure de bandes d'un matériau. Les pseudopotentiels RRKJ, quant à eux, ont été introduits afin de produire des PP optimisés pour une certaine énergie de coupure E_{cut} . Ceci est atteint en ne minimisant que la partie d'énergie cinétique supérieure à cette valeur et en forçant le PP à être continu. Nous utilisons ce type de pseudopotentiels pour traiter des atomes comme l'azote qui requerrait autrement une énergie de coupure beaucoup plus élevée.

Même si les ondes planes sont plus appropriées pour traiter les problèmes intrinsèquement périodiques, il est toujours possible de les utiliser pour des systèmes finis en isolant ces derniers dans une grande boîte de façon à ce qu'il n'y ait pas de chevauchement entre ses orbitales et celles des images du système sous considération. Toutefois, le nombre d'ondes planes nécessaire à un tel calcul sera considérable par rapport à celui que nécessiterait un choix de fonctions de base plus localisées étant donné que le nombre d'ondes planes dans la base est directement proportionnel au volume de la cellule.

Enfin, outre leur caractère naturellement périodique, les ondes planes ont nombre d'autres avantages dont la possibilité de traiter tous les atomes avec la même base et la possibilité de facilement en tester la complétude.

2.4.2 Les orbitales gaussiennes

Au contraire des ondes planes, les GTO sont des fonctions localisées et sont, la plupart du temps, utilisées pour des calculs sur des molécules. De ce fait, elles se définissent en termes d'orbitales atomiques s , p , d , f , etc. plutôt qu'en termes de vecteurs du réseau réciproque comme les PW. Les GTO sont probablement les fonctions de base localisées les plus utilisées car elles présentent des qualités indéniables qui facilitent l'implémentation de programmes de calcul de structure électronique. Nous exposerons certains de leurs avantages plus loin, mais attardons nous plutôt à la nomenclature que leur définition nécessite.

La partie radiale d'une orbitale atomique est un polynôme de Laguerre qui a une dépendance radiale exponentielle de la forme $e^{-\alpha|r|}$. Les orbitales de type Slater (STO) possèdent une telle dépendance, mais ces fonctions sont rarement utilisées en pratique, car il est très difficile d'obtenir une base qui soit numériquement efficace[15]. Toutefois, une base de gaussiennes devrait reproduire autant que possible le comportement radial d'une STO. Or, une gaussienne simple n'a pas le comportement adéquat dans les limites où $|r| \rightarrow 0$ ou ∞ . En effet, au contraire d'une STO, une gaussienne ne présente pas de pointe à l'origine et a une *queue* qui va en $e^{-|r|^2}$ plutôt qu'en $e^{-|r|}$. Pour ces raisons, les bases de GTO sont habituellement formées d'une combinaison linéaire de gaussiennes simples⁹ que l'on nomme gaussiennes contractées

$$\phi_p = \sum_{w=1}^K d_{w,p} g_w \quad (2.24)$$

où les $d_{w,p}$ sont appelés coefficients de contraction et les g_w sont des gaussiennes primaires. Ces dernières sont souvent définies en coordonnées cartésiennes

$$g_w = N x^q y^r z^s e^{-\alpha_w |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^2} \quad (2.25)$$

où N est une constante de normalisation et les exposants q , r et s sont des entiers positifs. Cette gaussienne est en fait centrée sur le $I^{\text{ème}}$ noyau atomique. C'est en

⁹Nous utiliserons le terme gaussienne primaire comme synonyme de gaussienne simple.

ajustant les coefficients de contraction et les exposants radiaux α_w qu'il est possible pour une GTO de reproduire fidèlement les propriétés d'une STO.

Dans l'équation (2.25) les exposants q , r et s spécifient si la GTO est de type s , p , d ou f de la façon suivante

$$\begin{aligned} q + r + s = 0 & \text{ type } s, \\ q + r + s = 1 & \text{ type } p, \\ q + r + s = 2 & \text{ type } d, \\ q + r + s = 3 & \text{ type } f, \\ \dots & \dots \end{aligned}$$

Tout comme pour les ondes planes, il est nécessaire de définir combien de termes seront inclus dans le développement (2.14). La base minimale inclut une fonction de base par type de symétrie, i.e. une fonction par couple de nombres quantiques (n, l) . L'exemple le plus courant de base minimale est la base STO-3G. L'étiquette 3G souligne que les fonctions de base sont des gaussiennes contractées qui sont faites de 3 gaussiennes primaires ($K = 3$ dans (2.24)) et STO que les coefficients de contraction de celles-ci sont ajustés de manière à reproduire des STO. Ce choix de base est souvent inadéquat puisque les coefficients de contraction $d_{w,p}$ et les exposants radiaux α_w sont fixes et ne peuvent varier lors de la procédure SCF, seuls les $c_{p,i}$ dans (2.14) peuvent y être modifiés. De ce fait, aucun des types de symétrie d'orbitale d'une STO-3G n'a de degré de liberté lui permettant de s'adapter à un environnement moléculaire qui change. Un autre inconvénient de ce type de base est le fait qu'un atome comme le lithium possédant trois électrons a le même nombre (cinq) de fonctions de base qu'un atome comme le fluor ayant neuf électrons.

Les bases double-zeta (DZ) possèdent une autre fonction de base par couple de nombres quantiques principal et azimutal, permettant ainsi à ces orbitales de mieux s'adapter à leur environnement et donnant plus de liberté aux atomes de droite dans le tableau périodique pour accommoder leur grand nombre d'électrons. Pour chaque moment angulaire une fonction est plus contractée et l'autre est plus

diffuse (Fig. 2.1) de sorte que l'orbitale résultante peut se situer n'importe où entre ces deux limites.

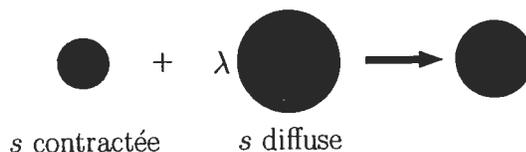


Figure 2.1 – Orbitale s contractée à laquelle on ajoute une orbitale s plus diffuse pour former une base DZ. Figure adaptée de [15].

Comme les électrons de coeur sont en général bien liés au noyau et participent peu à la formation de liens dans les molécules, il serait intéressant de n'inclure qu'une fonction de base pour les électrons de coeur et deux fonctions pour les électrons de valence. Ce genre de base existe et porte le nom de base *split-valence* (SV). Les plus utilisées sont les 6-31G et 6-311G. Le 6 dans 6-31G indique que cette base possède une gaussienne contractée constituée de six gaussiennes primaires pour chaque électron de coeur de nombres quantiques (n, l) . Tandis que le 31G dénote que cette base a une gaussienne contractée formée de trois gaussiennes simples ainsi qu'une gaussienne primaire par électron de valence de nombres quantiques principal et azimutal (n, l) . On ajoute une autre gaussienne primaire par électron de valence à la 6-31G pour obtenir la 6-311G. Les coefficients de contraction et les exposants radiaux de ces bases ont été optimisés de manière à obtenir l'énergie la plus basse possible pour une série d'atomes libres¹⁰.

Malgré que ces bases représentent une grande amélioration par rapport à une STO-KG, leurs fonctions demeurent relativement centrées sur les noyaux atomiques, nuisant ainsi à l'hybridation ou à la délocalisation des électrons. Afin de permettre l'apparition de tels phénomènes, il est possible de leur ajouter des fonctions de polarisation ou des fonctions diffuses¹¹. Les notations 6-311G** et 6-311G++ indiquent respectivement que des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses ont été ajoutées à une 6-311G.

¹⁰L'énergie est calculée selon la méthode HF.

¹¹Ces fonctions sont beaucoup plus diffuses que celles discutées plus haut.

Cette description démontre clairement qu'il est beaucoup plus difficile de tester la complétude d'une base de GTO que d'une base de PW. Par contre, les gaussiennes ont d'autres propriétés qui justifient leur utilisation répandue. Un de leurs avantages non négligeables est que le produit de deux GTO quelconques est aussi une gaussienne. En effet,

$$e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_a|^2} e^{-\beta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_b|^2} = K_{ab} e^{-\gamma|\mathbf{r}-\mathbf{R}_c|^2} \quad (2.26)$$

où $\gamma = \alpha + \beta$ et

$$\mathbf{R}_c = \frac{\alpha\mathbf{R}_a + \beta\mathbf{R}_b}{\gamma}, K_{ab} = e^{-\frac{\alpha\beta}{\gamma}|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|^2}.$$

Aussi, une des principales raisons de l'utilisation d'orbitales de type gaussien est qu'elles permettent d'évaluer analytiquement tous les éléments de matrice de l'hamiltonien, simplifiant grandement les calculs et réduisant par le fait même le temps de calcul. En effet, les termes coulombiens, comme le terme d'échange HF

$$E_X = - \sum_{i,j} \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.27)$$

s'évaluent très facilement avec des GTO ; c'est ce qui explique pourquoi on retrouve les fonctionnelles hybrides dans beaucoup de codes de DFT se basant sur celles-ci et dans peu de codes d'ondes planes.

CHAPITRE 3

LE NITRURE D'ARSÉNIURE DE GALLIUM

Les semi-conducteurs III-V représentent une classe de matériaux très utilisés dans les dispositifs optoélectroniques comme les lasers ou les diodes électroluminescentes (DEL). Par exemple, l'alliage d'arséniure d'aluminium et de gallium (AlGaAs) et l'arséniure de gallium (GaAs) sont très utilisés pour la fabrication de miroirs de Bragg. Ces miroirs sont faits d'un arrangement périodique de couches d'AlGaAs et de GaAs qui fait en sorte que, pour une plage de longueurs d'onde donnée, toute la lumière qui y est dirigée est réfléchi, faisant d'eux de bons candidats pour la fabrication de lasers.

Par ailleurs, la fabrication de lasers requiert un milieu actif et c'est ce dernier qui détermine la longueur d'onde à laquelle le laser émet. Ces dernières années, beaucoup de recherche a été dédiée à l'obtention de lasers qui émettent dans la plage d'énergie optimale à la transmission d'information par fibre optique. En effet, le spectre d'absorption d'une fibre optique présente un minimum autour de $1.55 \mu\text{m}$ [16]. Il faut donc que le milieu actif du laser ait une largeur de bande interdite d'environ 0.8 eV. Si on désire utiliser la technologie des miroirs de Bragg en AlGaAs et GaAs, il faut aussi que le paramètre de maille du milieu actif ne diffère pas trop de celui de ces derniers. C'est pourquoi le GaSb ne constitue pas un candidat idéal malgré qu'il ait un gap adéquat. En consultant la figure 3.1, un matériau apparaît particulièrement prometteur : le nitrure d'arséniure de gallium (GaAsN). La courbe indique que le gap du GaAsN chute très rapidement pour une faible variation du paramètre de maille. C'est une des raisons qui expliquent toute l'attention qu'a attirée ce matériau auprès des expérimentateurs comme des théoriciens. En effet, l'introduction d'une faible concentration d'azote dans le GaAs provoque une réduction dramatique de sa largeur de bande interdite. Ceci est contraire à l'intuition étant donné que le GaAs et que le nitrure de gallium (GaN) ont des gaps respectifs de 1.4 eV et 3.2 eV[17]. On s'attendrait donc à ce que la bande interdite

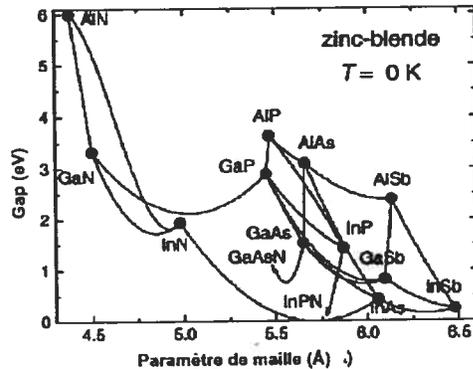


Figure 3.1 – Largeur des bandes interdites de différents semi-conducteurs de structure de type sulfure de zinc (*zinc blende*). On peut voir que le GaAsN a une bande interdite dans la plage d'énergies optimales pour les télécommunications. Aussi, dans la limite où la concentration d'azote est faible, il a un paramètre de maille semblable au GaAs et à AlAs.

du GaAsN augmente avec la concentration en azote, mais elle diminue très rapidement pour ensuite augmenter lorsque l'alliage s'approche plus du GaN que du GaAs.

3.1 L'arséniure de gallium et le nitrure de gallium

Afin d'étudier le GaAsN, il est nécessaire de connaître les propriétés des alliages binaires, le GaAs et le GaN, à partir desquels il est dérivé. Comme nous nous intéressons spécialement aux propriétés optiques de ce matériaux, nous nous concentrerons sur celles du GaAs et du GaN dans cette section.

La propriété optique d'un semi-conducteur la plus importante est la largeur de sa bande interdite. Comme nous l'avons mentionné à la section 2.3, les fonctionnelles telles que les LDA ou les GGA sous-estiment la largeur de la bande interdite de la plupart des semi-conducteurs ; elles prédisent même que certains d'entre eux sont des métaux ! Ce problème peut devenir très embarrassant lorsque le matériau dont on désire connaître la structure électronique a un très petit gap. C'est le cas du GaAsN, dans les concentrations d'azote qu'il est envisageable de traiter de façon *ab initio*, la LDA prédit que le GaAsN est métallique. Il faut donc trouver une façon de

remédier à ce problème. L'utilisation d'une fonctionnelle hybride pour des systèmes où le nombre d'atomes est très grand est à exclure, car l'évaluation de l'énergie d'échange exact (2.27) est très coûteuse au niveau des ressources informatiques. Il est toutefois possible de modifier la partie locale du pseudopotentiel afin d'ajuster les énergies du minimum de la bande de conduction E_g et des points de haute symétrie X et L pour qu'elles soient le plus près possible des valeurs expérimentales. La structure de bandes calculée avec de tels pseudopotentiels est illustrée à la figure 3.2, où l'on peut voir la définition des valeurs des énergies E_g , E_X et E_L qui figurent dans le tableau 3.1. Le calcul DFT à partir duquel cette structure de bandes a été générée ne prenait pas en compte les effets du couplage spin-orbite, il est donc impossible d'observer la levée dégénérescence de la bande des trous *split off*. Dans ce tableau, on compare les valeurs obtenues pour ces énergies avec les

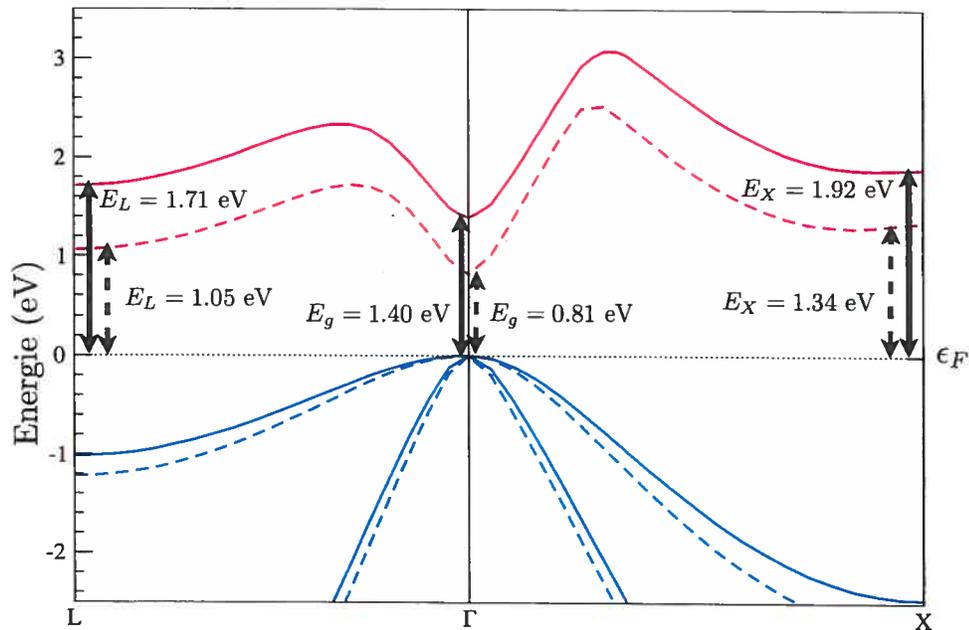


Figure 3.2 – Structure de bandes LDA du GaAs. Ces structures de bandes ont été calculées avec des PP RRKJ (lignes pointillées) et des HGH modifiés (lignes pleines) de façon à ajuster la largeur de la bande interdite E_g ainsi que l'énergie de la bande de conduction aux points X et L afin que ces valeurs soient plus près des valeurs expérimentales. Nous avons utilisé une base d'ondes planes avec une énergie de coupure E_{cut} de 25 Ha et le paramètre de maille théorique $a = 5.654 \text{ \AA}$.

pseudopotentiels modifiés (HGH) et les pseudopotentiels normaux (RRKJ) pour le GaAs et le GaN. Celles obtenues avec les PP HGH sont beaucoup plus près

	GaAs			GaN		
	Exp. ^a	RRKJ ^b	HGH ^b	Exp. ^a	RRKJ ^c	HGH ^c
E_g	1.42	0.81	1.40	3.2	1.44	2.66
E_X	2.18	1.34	1.92	4.6	3.25	4.16
E_L	1.85	1.05	1.71	4.8 – 5.1	4.28	5.47

^a $T = 300$ K. Tiré de [17]

^b $a = 5.654$ Å

^c $a = 4.589$ Å

Tableau 3.1 – Comparaison entre les paramètres de bandes du GaAs et du GaN calculés avec des PP RRKJ et HGH et les valeurs expérimentales. Toutes les données sont en eV.

des valeurs expérimentales que celles calculées avec les PP RRKJ. Aussi, il est clair selon la figure 3.2, que les bandes obtenus avec les PP RRKJ ont la bonne forme, mais sont seulement décalées vers le bas en accord avec ce qui a été dit à la section 2.3. Comme les pseudopotentiels HGH sont ajustés à l'expérience afin de reproduire les états excités du GaAs, ils ne peuvent être utilisés pour effectuer une optimisation de géométrie. On doit donc optimiser la structure atomique à l'aide d'autres pseudopotentiels, comme les RRKJ ci-haut, puis utiliser les HGH lors du calcul de structure de bandes.

3.2 Le modèle d'anti-croisement de bandes

Le premier modèle à reproduire la réduction de la largeur de bande interdite du GaAsN fut le modèle d'anti-croisement de bandes (BAC)[18]. Ce dernier consiste à supposer une interaction entre deux états seulement : la bande de conduction E_0 et un état d'impureté fortement localisé de l'azote E_N . La solution de l'équation séculaire d'un tel problème mène à l'apparition de deux bandes E_{\pm} non paraboliques

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[E_N + E_0 \pm \sqrt{(E_N - E_0)^2 + 4V^2} \right] \quad (3.1)$$

où V est l'élément de matrice de couplage entre les deux états. Plus l'interaction entre ces deux niveaux est grande, donc plus V est grand, plus le gap diminue. Les bandes E_{\pm} , E_N et E_0 sont illustrées à la figure 3.3. De cette figure, il est

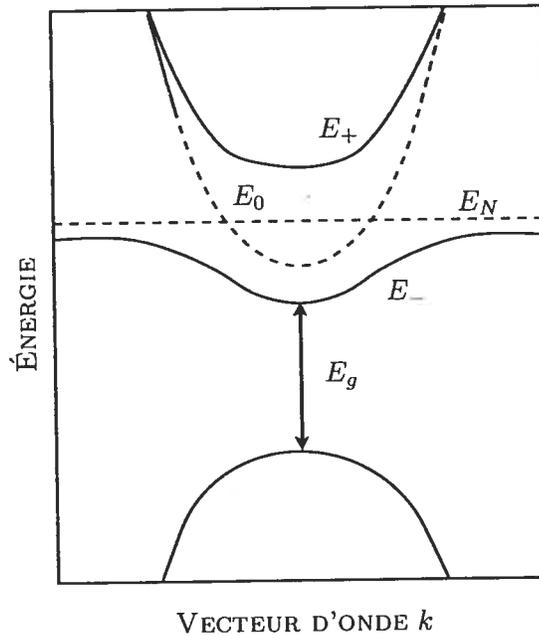


Figure 3.3 – Réduction de la largeur de la bande interdite du GaAs provoquée par la substitution d'arsenic par de l'azote. La azote induit un état d'impureté E_N résonant avec la bande de conduction du GaAs. L'interaction entre ces deux états provoque l'apparition deux nouvelles bandes non paraboliques E_{\pm} .

clair qu'il s'agit bien d'un anti-croisement de bandes puisque la bande d'impureté E_N et la bande de conduction du GaAs E_0 , dont la première est situé à quelques meV plus haut que la seconde, se transforment en E_- et E_+ respectivement. On remarque aussi que le gap du GaAsN est déterminé par la bande E_- . Ce modèle fut rapidement confirmé par des expériences dans lesquelles des échantillons de GaAsN étaient mis sous pression hydrostatique[19]. En effet, la bande de conduction du GaAs E_0 décale vers des énergies supérieures beaucoup plus rapidement que la bande d'impureté de l'azote E_N lorsque le GaAsN est soumis à une pression, ce qui permet donc l'observation directe de ce dernier état.

3.3 Anisotropie de l'interaction inter-azote et propriétés d'émission

Différents auteurs[20, 21, 22], à l'aide de méthodes allant des pseudopotentiels empiriques (EP) à la DFT, ont remarqué que, pour une même concentration d'azote, il était possible d'obtenir des largeurs de bande interdite différentes. Ceux-ci ont remarqué que l'interaction entre les atomes d'azote différait selon leur orientation relative. Ceci ne peut être expliqué par le modèle BAC. Cette constatation est d'un intérêt particulier pour expliquer la détérioration des propriétés d'émission des puits quantiques de GaAsN. Effectivement, il est clair que le spectre

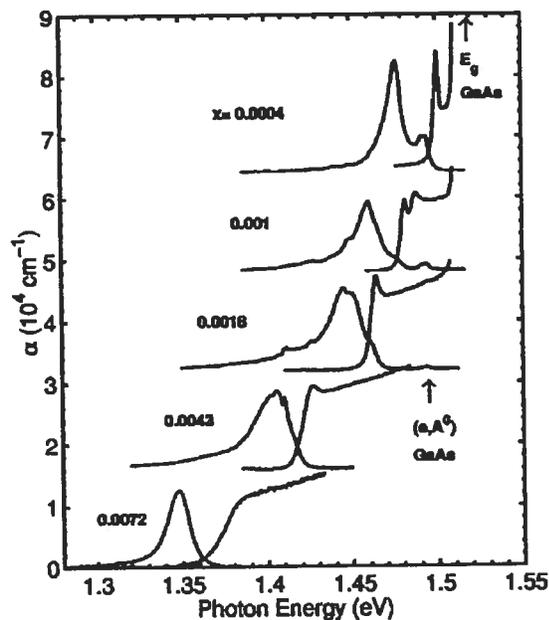


Figure 3.4 – Spectre de photoluminescence (courbes de droite) et coefficient d'absorption α (courbes de gauche) du GaAs_{1-x}N_x. Plus la concentration d'azote x augmente, plus les pics s'élargissent. Figure tirée de [20].

de photoluminescence (PL) illustré à la figure 3.4[20] se détériore à mesure que la concentration d'azote augmente. En effet, dans un échantillon réel les atomes d'azote sont arrangés de façon aléatoire et interagissent donc selon différentes directions. Si chacune de ces interactions mène à une transition d'énergie différente, il est clair que l'augmentation du nombre de substituants mènera nécessairement à

un élargissement des pics d'émission. Ceci pose problème pour la création de lasers efficaces.

3.4 Article

Des calculs de structure électronique pourraient donc venir en aide aux expérimentateurs s'ils leur permettaient de déterminer les conditions optimales pour l'obtention de puits quantiques ayant des pics d'émission bien définis. C'est le problème que nous avons considéré dans l'article qui suit. Nous avons d'abord effectué une série de calculs sur une super-cellule de 128 atomes de GaAsN afin de déterminer la direction selon laquelle l'interaction entre les atomes d'azote est la plus grande. De cette façon, s'il existait une façon de contrôler l'orientation relative des atomes d'azote dans un puits quantique réel, il serait possible d'atteindre une émission propice à la transmission d'information par fibre optique en incorporant moins d'azote, préservant ainsi les propriétés optiques. Nous avons donc utilisé le résultat précédent et comparé deux puits quantiques, l'un favorisant davantage une interaction selon cette direction que l'autre. Un de ces puits quantiques ou (δ -layers dans l'article) est orienté selon la direction $\langle 100 \rangle$ et l'autre selon $\langle 111 \rangle$. Comme on peut le voir à la figure 3.5, un atome d'azote dans le plan perpendiculaire à la direction du puits aura un nombre donné de voisins avec qui il interagit selon les directions $\langle 110 \rangle$. On verra dans l'article, que l'interaction entre atomes d'azote sera beaucoup influencée par ce nombre.

Ma participation à cette article est majeure, j'ai effectué tous les calculs qui figurent dans cet article et la majeure partie de l'analyse des résultats. J'ai aussi écrit la majorité du texte qui fut ensuite modifié par mes coauteurs.

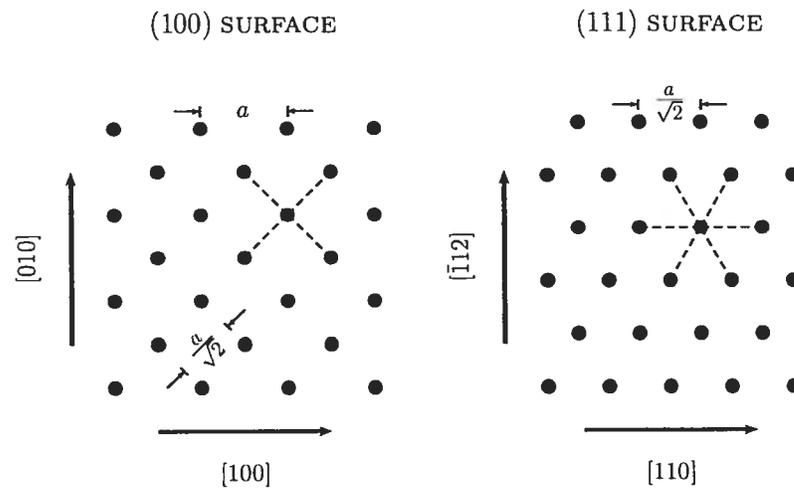


Figure 3.5 – Les plans d'azote perpendiculaires à la direction de croissance de deux puits quantiques de GaAsN. Le nombre de voisins avec lesquels un atome interagit dans la direction $\langle 110 \rangle$ est plus grand dans le puits $\langle 111 \rangle$ que dans le puits $\langle 100 \rangle$.

Strong configuration dependence of GaAsN δ -layers optical properties

Guillaume Dumont et Michel Côté*

Département de physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 Canada

*michel.cote@umontreal.ca

We present a first-principles study of the optical properties of GaAsN δ -layers. We especially focus on their dependence on the configuration of the nitrogen substituents. We confirm the previously established result that the maximum redshift is obtained when nitrogen atoms interact along the $\langle 110 \rangle$ direction. We show that the $\langle 111 \rangle$ direction is more efficient than the $\langle 100 \rangle$ to achieve small band gaps in δ -layers because of increased Γ and L mixing and N-N interactions along the $\langle 110 \rangle$ directions. We also conclude that the δ -layers band gap depend of the inter-nitrogen plane distance.

3.5 Introduction

In the search for small band gap light emitting devices, III-V semiconductors represent a class of materials of great interest. In particular, gallium arsenide nitride (GaAsN) has proven to be a good candidate to reach the emission range that is suitable for telecommunications[16]. As a matter of fact, the substitution of nitrogen in GaAs leads to important changes in its electronic structure[23, 24]. In opposition with the blueshift one would expect, nitrogen incorporation in GaAs dramatically reduces the band gap[25, 26]. On the basis of a simple two states band anti-crossing model (BAC)[18], this reduction has been attributed to a localized N impurity state resonant with the GaAs conduction band. This prediction was later confirmed by hydrostatic pressure experiments that forced this state into the gap[19]. However, detailed band structure calculations brought a somewhat different point of view. Empirical pseudopotentials (EP)[23, 27, 28, 29] and

density-functional theory (DFT) calculations in the local density-approximation (LDA)[30, 31, 32, 33] have shown great evidence of mixing between the Γ_{1c} , X_{1c} and L_{1c} states. Also, EP, DFT[20, 21] and tight-binding (TB) calculations[22] revealed that the interaction between the nitrogen substituents is highly anisotropic with maximum effect along the $\langle 110 \rangle$ cubic direction.

On the experimental side, another problem arose. The emission properties of GaAsN quantum wells (QW) deteriorate as the nitrogen concentration increases[20]. Due to improving experimental synthesis procedures, defects are becoming more and more rare, and cannot be made responsible for the deterioration of the emission properties of these materials. On the other hand, anisotropic interaction between the N substituents could explain this phenomenon[23, 27].

Consequently, in this paper, we report density-functional theory calculations on GaAsN focusing on the influence of the relative orientation of the nitrogen substitutional atoms. First, we present results on bulk GaAsN and confirm previously established conclusions. Then we compare the band gap reduction obtained with two different growth directions of GaAsN δ -layers. All calculations are also done on AlGaAs which is known not to exhibit any anisotropy.

3.6 Method

All calculations were done within the density-functional theory framework using the local-density approximation (LDA)[4]. We used a plane-wave basis set with an energy cutoff of 25 Ha and norm-conserving (NC) pseudopotentials[34]. For geometry optimization we used RRKJ[14] pseudopotentials including the 3d states in Ga, while for band gap calculations HGH[13] pseudopotentials modified to match the GaAs experimental band structure were used. For bulk GaAsN and AlGaAs the lattice constant was fixed at that obtained for GaAs and the atomic positions were optimized. Full geometry optimization was performed on δ -layers since these systems appeared to be more sensitive to force convergence. The δ -layers consist of a series of GaAs layers where a whole plane of As (Ga), the plane perpendicular

	a (Å)			E_g (eV)		
	RRKJ	expt.	err.	RRKJ	HGH	expt.
GaAs	5.654	5.6536	0.0%	0.813	1.397	1.4241
GaN	4.588	4.5315	1.2%	1.438	2.657	3.17
AlAs	5.685	5.6614	0.4%	[1.348]	—	[2.153]

Table 3.2: Lattice constant a and band gap E_g of GaAs, GaN and AlAs. Lattice constants were calculated with NC RRKJ pseudopotentials and band gaps were calculated using band structure-corrected HGH pseudopotentials. The square brackets indicate that the band gap is indirect, at Γ the RRKJ and experimental band gaps are $E_g = 1.982$ and 3.03 eV for AlAs. Experimental values were taken from [17].

to the growth direction, is replaced by a plane of N (Al).

3.7 Results and Discussion

Table 3.2 shows that the calculated lattice constants are in very good agreement with experimental values. Band gap corrected pseudopotentials also give an acceptable agreement. Using such pseudopotentials for GaAsN calculations is of great importance for it allows us to work at concentrations that would not be accessible to unmodified pseudopotentials. Figure 3.6 reports the difference between the calculated band gaps of $\text{Ga}_{64}\text{As}_{62}\text{N}_2$ and $\text{Al}_2\text{Ga}_{62}\text{As}_{64}$ FCC supercells with that of GaAs for 7 non equivalent configurations [35]. The relative positions of the substituents are indicated by the cubic direction that links them together¹. Clearly, while AlGaAs does not exhibit any dependence on the configuration of the substituent atoms, the band gap of GaAsN strongly depends on this factor² with maximum interaction along the $\langle 011 \rangle$ direction in agreement with what was previously reported[20, 21, 23].

Therefore, favoring the $\langle 011 \rangle$ N–N interaction in a GaAsN δ -layer would be of great interest to reach the $1.55 \mu\text{m}$ limit without deteriorating emission properties.

¹For the sake of simplicity, all $\langle xyz \rangle$ indices were scaled by a factor of 4.

²The standard deviation of the GaAsN band gaps distribution being about 50 times larger than that of AlGaAs

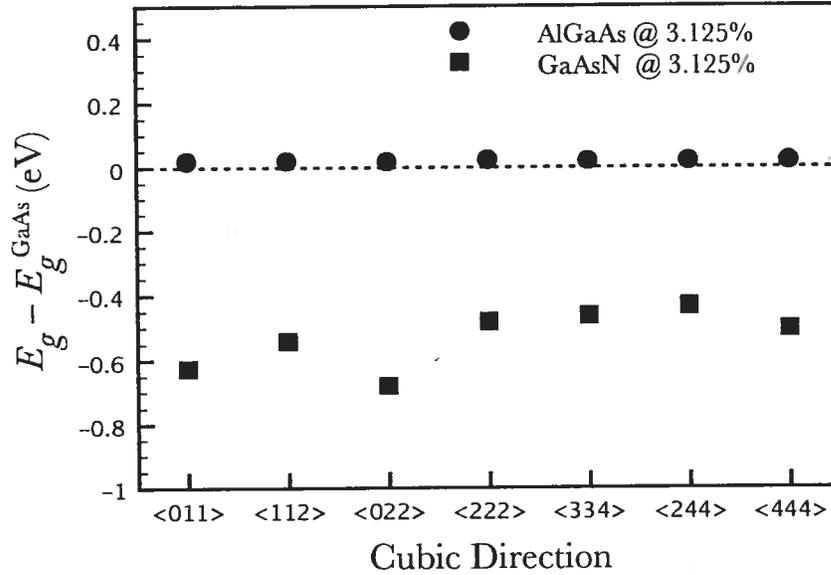


Figure 3.6: $\text{Ga}_{64}\text{As}_{62}\text{N}_2$ (squares) and $\text{Al}_2\text{Ga}_{62}\text{As}_{64}$ (circles) band gaps as a function of the relative orientation of the two substituents. The first N atom is placed at the origin and the second is placed at either the first or second neighbor in the indicated direction. The configuration has a strong impact on GaAsN with maximum N-N interaction along the $\langle 011 \rangle$ direction, while it has no significant effect on AlGaAs.

One way of doing this is to grow the δ -layer along the $\langle 111 \rangle$ direction instead of using the usual $\langle 100 \rangle$ direction. In the former direction the L point is folded back to the zone center while in the latter the X point is. Since the E_- , which is responsible for the band gap reduction, is mostly a mix of the Γ_{1c} and L_{1c} states[23], at equal concentration the $\langle 111 \rangle$ should have a much lower band gap than the $\langle 100 \rangle$. Moreover, because the nitrogen atoms are interacting in the $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ planes respectively, a nitrogen atom in the $\langle 111 \rangle$ δ -layer has six nearest neighbors interacting in the $\langle 110 \rangle$ direction, while one in the $\langle 100 \rangle$ δ -layer has only four. This will further decrease the band gap. Thus, a quantum well or δ -layer grown in the $\langle 111 \rangle$ direction would need a lower concentration to achieve the same band gap than if it was grown along the $\langle 100 \rangle$ direction as usual.

To verify these assumptions, we calculated the band gaps of GaAsN and AlGaAs

δ -layers oriented in the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ directions. The results are reported in figure 3.7. According to this figure, there is a huge redshift (~ 0.8 eV)

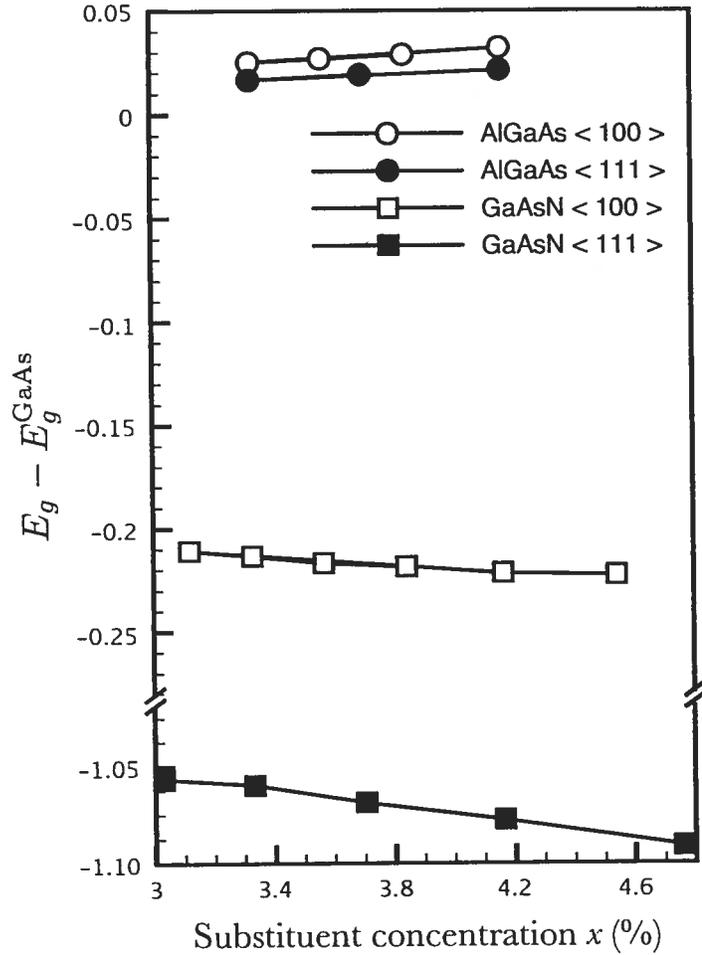


Figure 3.7: Calculated band gaps of GaAsN (squares) and AlGaAs (circles) δ -layers in two different directions. Here again, AlGaAs does not exhibit any anisotropy, both δ -layers are equivalent. On the other hand, there is a strong difference between the $\langle 100 \rangle$ (open symbols) and $\langle 111 \rangle$ (filled symbols) GaAsN quantum wells.

between the two different GaAsN δ -layers, while there is no significant change for AlGaAs. This is in complete agreement with the argument presented above. The band gap change in the $\langle 100 \rangle$ δ -layer is smaller than in the bulk supercell at equal concentration because the lattice constant was allowed to change in the geometry optimization process. Despite this fact, the $\langle 111 \rangle$ δ -layer has a strong redshift.

In this range of nitrogen concentration, the rate of change of the GaAsN band gap, $dE_g/dx \approx 10\text{-}20$ meV/%, is one order of magnitude lower than what is usually found experimentally[36] and theoretically[37] at similar concentrations (~ 0.1 to 0.2 eV/% at $x < 0.03$) and what we found in the bulk calculations (0.2 eV/%). Since the band gap is fixed by local N-N interactions, this means that the nitrogen planes interact weakly. An examination of the wave functions reveals that the E_- state is well localized around the N plane so that it does not overlap with its periodic images. The valence and conduction bands wave functions of both GaAsN δ -layers at a concentration of $x = 1/30$ at Γ are shown in figure 3.7[35]. The distance between the periodic images in the δ -layers vary from 63 \AA to 107 \AA . This is much larger than the 16 \AA of the bulk supercells. Thus the band gap will not only depend on the nitrogen concentration but also on the distance between the nitrogen planes. The influence of the inter-plane distance will be the subject of future work.

3.8 Conclusions

The most important conclusion of this paper is that the $\langle 111 \rangle$ growth direction is a more suitable choice than the $\langle 100 \rangle$ direction to synthesize GaAsN quantum wells that have good emission properties. This way the band gap of GaAsN is strongly redshifted by an increased mixing between the Γ_{1c} and L_{1c} states and enhanced interactions between the nitrogen atoms along the $\langle 110 \rangle$ direction. Finally, our results show that if GaAsN quantum wells are to be used in technological applications, nitrogen ordering is a concern of great importance.

Acknowledgments

The authors would like to thank Stephen Fahy and Geoffrey Stenuit for helpful discussions and their assistance. This work was supported by grants from the FQRNT and NSERC. The computational resources were provided by the Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP).

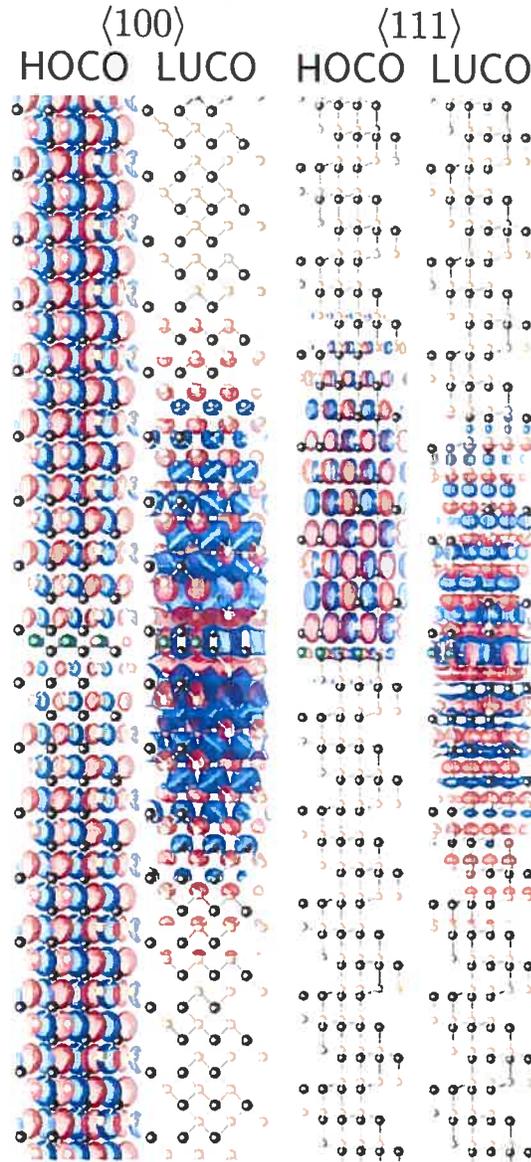


Figure 3.8: (color online) Highest occupied crystal orbital (HOCO) and lowest unoccupied crystal orbital (LUCO) wave functions at Γ of both GaAsN quantum wells at $x = 1/30$. Both quantum wells have strongly localized conduction band wave functions. Ga, As and N atoms are respectively depicted in black, yellow and green. Both δ -layer are shown with their growth direction pointing upwards.

**Strong configuration dependence of GaAsN δ -layers optical properties
(Supplementary material)**

Guillaume Dumont et Michel Côté*

*Département de physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe
(RQMP), Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville,
Montréal, Québec, H3C 3J7 Canada*

*michel.cote@umontreal.ca

Here, we present various results that do not appear in the article itself but that are relevant to the study.

3.9 Supercell geometries

3.9.1 Bulk GaAsN

In the supercells we used $4 \times 4 \times 4$ FCC cells, the first nitrogen or aluminum atom was placed at the origin while the second was located at position (i, j, k) in reduced coordinates. This leads to $4^3 - 1 = 63$ possible combinations. However, we need only to consider 7 of these, since the others are symmetrically equivalent. Indeed, given a column coordinate vector \mathbf{a} with reduced coordinates (i, j, k) , we can find all its symmetrically equivalent position vectors \mathbf{a}' with reduced coordinates (i', j', k') by

$$\mathbf{a}' = \mathbf{U}^{-1} \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{a}. \quad (3.2)$$

Where \mathbf{S} is any combination of the $Fm\text{-}3m$ group generators (3.4) and \mathbf{U} is the matrix of the primitive vectors of the FCC lattice

$$\mathbf{U} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{U}^{-1} = a^{-1} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

It turns out that for the particular set of coordinates we are interested in, we only need four of the generators to retrieve all positions in the lattice.

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{I} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \mathbf{C3} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \mathbf{C4} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Indeed, (3.2) yields

$$\mathbf{E}: (i', j', k') = (i, j, k) \quad (3.5)$$

$$\mathbf{I}: (i', j', k') = (-i, -j, -k) \quad (3.6)$$

$$\mathbf{C3}: (i', j', k') = (j, k, i) \quad (3.7)$$

$$\mathbf{C4}: (i', j', k') = (-k, i + j + k, -j) \quad (3.8)$$

Obviously, if the coordinate set under consideration does not include negative coordinates (this is the case for our $4 \times 4 \times 4$ FCC cell where i, j, k run from 0 to $\frac{3}{4}$) the latter have to be translated back by adding 1 to it. For example, the inversion generator \mathbf{I} gives $i' = -i$ which yields $i' = -\frac{3}{4}$ for $i = \frac{3}{4}$, then i' has to be translated back to $i' = \frac{1}{4}$. Table 3.3 reports the 7 non-equivalent positions with their symmetrically equivalent positions for the FCC supercell we used where all reduced coordinates are scaled by a factor of 4.

3.9.2 GaAsN δ -layers

To build the GaAsN δ -layers the GaAs unit cell was redefined on cubic and hexagonal lattice for the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ growth directions respectively. Therefore,

Cubic dir.	(i, j, k)	Equivalent positions
	(0,0,1)	(0,0,1), (1,0,0), (0,1,0), (0,0,3), (0,3,0), (3,0,0), (3,1,0), (1,3,0), (0,1,3), (0,3,1), (1,0,3), (3,0,1)
	(0,1,1)	(0,1,1), (1,0,1), (1,1,1), (0,3,3), (3,0,3), (3,3,0), (0,3,2), (3,2,0), (2,0,3), (0,2,3), (2,3,0), (3,0,2), (1,2,0), (2,0,1), (0,1,2), (0,2,1), (2,1,0), (1,0,2), (3,2,3), (2,3,3), (3,3,2), (1,2,1), (2,1,1), (1,1,2)
	(0,0,2)	(0,0,2), (0,2,0), (0,0,2), (2,2,0), (2,0,2), (0,2,2)
	(1,1,1)	(1,1,1), (3,3,3)
	(1,1,3)	(1,1,3), (3,1,1), (1,3,3), (1,3,1), (3,3,1), (3,1,3)
	(1,2,2)	(1,2,2), (2,2,1), (2,1,2), (2,2,3), (2,3,2), (3,2,2), (2,1,3), (1,3,2), (3,2,1), (2,3,1), (3,1,2), (1,2,3)
	(2,2,2)	(2,2,2)

Table 3.3: Equivalent positions, in reduced coordinates scaled by a factor of 4, of the second nitrogen or aluminum substituent.

their unit cells contained 4 and 6 atoms respectively, with lattice primitive vectors

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1^{(100)} &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) & \mathbf{a}_1^{(111)} &= \frac{a}{\sqrt{2}}\hat{x} \\
 \mathbf{a}_2^{(100)} &= \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y}) & \mathbf{a}_2^{(111)} &= \frac{a}{2\sqrt{2}}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \\
 \mathbf{a}_3^{(100)} &= a\hat{z} & \mathbf{a}_3^{(111)} &= c\hat{z}
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

where $a = 5.654 \text{ \AA}$, the lattice parameter of GaAs, and $c = \sqrt{3}a$ and reduced coordinates

$$\begin{aligned}
 \text{Ga } (0, 0, 0) & & \text{As } (0, 1/2, 1/4) \\
 \text{Ga } (1/2, 1/2, 1/2) & & \text{As } (1/2, 1, 3/4)
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

for the $\langle 100 \rangle$ δ -layer, and

$$\begin{aligned}
 \text{Ga } (0, 0, 0) & & \text{As } (0, 0, 1/4) \\
 \text{Ga } (1/3, 1/3, 1/3) & & \text{As } (1/3, 1/3, 7/12) \\
 \text{Ga } (2/3, 2/3, 2/3) & & \text{As } (2/3, 2/3, 11/12)
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

for the $\langle 111 \rangle$ δ -layer. Then, the cell is repeated n times in the \mathbf{a}_3 direction and the lowest arsenic atom is replaced by a nitrogen atom yielding a $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ δ -layer with concentration $x = 1/2n$ for the $\langle 100 \rangle$ direction and $x = 1/3n$ for the $\langle 111 \rangle$ direction.

3.10 Wave functions

Figure 3.7 shows the HOCO and LUCO wave functions at Γ of both the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ GaAsN δ -layers at $x = 1/30$. Both have a conduction band wave function that is strongly localized on the surrounding of the nitrogen atoms. However, they differ with respect to the HOCO band. The $\langle 100 \rangle$ has a delocalized valence wave function that spreads on the whole structure while the $\langle 111 \rangle$ has a HOCO wave function that is localized on one half of the structure. This is due to a difference in the symmetry of both structures. In the $\langle 100 \rangle$ structure the (100) nitrogen plane acts as an inversion plane, it has to Ga–N bonds pointing upward and two pointing downward. On the other hand, the (111) plane containing the N atoms

in the $\langle 111 \rangle$ δ -layer does not have this kind of symmetry, three of the tetrahedral bonds are oriented in one direction and one is oriented in the opposite direction. As a result, the neighboring Ga planes of the N plane in the $\langle 111 \rangle$ δ -layer are not at equal distances while they are in the $\langle 100 \rangle$ δ -layer (see Fig. 3.7). Also, the HOCO band is two-fold degenerate in the $\langle 111 \rangle$ and it is not in the $\langle 100 \rangle$.

CHAPITRE 4

LES NANOTUBES DE CARBONE

4.1 Introduction

Les nanotubes de carbone (CNT) sont parmi les matériaux les plus en vogue de nos jours. Ces matériaux ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs en raison de leurs propriétés électroniques et mécaniques remarquables. Celles-ci dépendent entre autres de la chiralité du tube, *i.e.* la façon dont la feuille de graphène qui le forme est enroulée.

La structure des nanotubes de carbone est habituellement définie par un couple d'entiers (n, m) indiquant la combinaison linéaire $C_h = na_1 + ma_2$ des vecteurs primitifs du graphène qui spécifie l'enroulement du tube (Fig. 4.1).

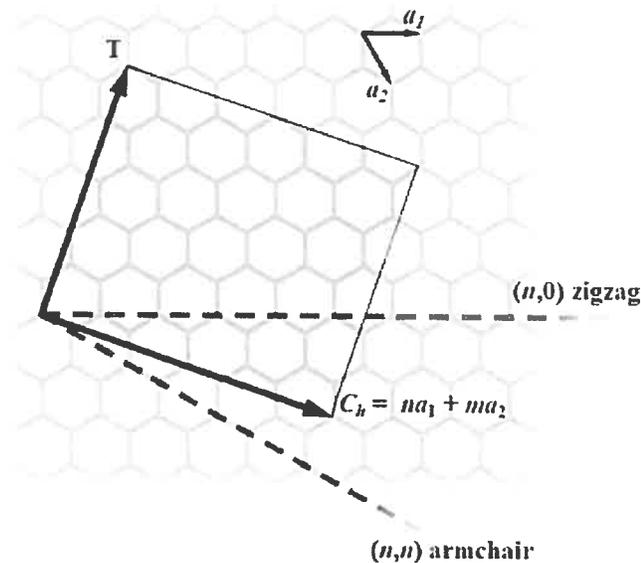


Figure 4.1 – Définition des vecteurs chiral C_h et de translation T des nanotubes de carbone. Les nanotubes sont divisés en trois classes, les *zigzag* $(n, 0)$, les *armchair* (n, n) et les *chiraux* (n, m) avec $m \neq 0$ et $m \neq n$. Figure tirée de [38].

On appelle le vecteur C_h le vecteur chiral ou de chiralité et l'axe du tube est défini par le vecteur T . Dans l'approximation des liaisons fortes ou de Hückel étendue on trouve que les tubes sont métalliques ou semi-conducteurs si leurs valeurs de (n, m) sont telles que

$$\frac{2n + m}{3} = \begin{cases} \text{entier} & \rightarrow \text{métal} \\ \text{fraction} & \rightarrow \text{semi-conducteur} \end{cases} \quad (4.1)$$

Donc, tous les *armchair* et les *zigzag* avec $n = 3q$ où q est un entier seront métalliques tandis que les autres *zigzag* seront semi-conducteurs. La règle (4.1) est vraie en général, mais il existe toutefois quelques exceptions. En effet, les petits tubes *zigzag* comme les $(4, 0)$ et $(5, 0)$ sont prédits métalliques par des méthodes plus évoluées (Fig. 4.2) que celle des liaisons fortes sur laquelle se base (4.1). Les effets de courbure sont très importants dans les tubes de petit diamètre comme ceux-là, influençant grandement leurs propriétés électroniques.

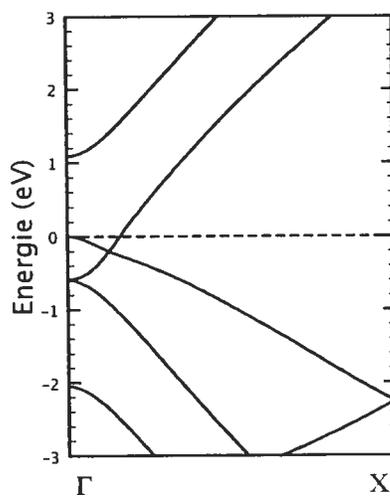


Figure 4.2 – Structure de bandes B3LYP/6-31G d'un nanotube *zigzag* $(5, 0)$. Dans cette approximation, le tube est métallique en raison du chevauchement entre le HOCO et le LUCO au niveau de Fermi alors qu'il devrait être semi-conducteur selon l'équation 4.1.

La géométrie des CNT a donc un fort impact sur leurs propriétés électroniques. Si certains des tubes qui sont semi-conducteurs selon (4.1) sont en réalité métalliques, d'autres qui devraient être métalliques peuvent possiblement être rendus semi-conducteurs en les déformant.

4.2 Déformation de Peierls et ondulation de la densité de charge

Une déformation de Peierls (PD) est un mécanisme par lequel un système, habituellement quasi-unidimensionnel, se déforme de façon permanente afin d'abaisser son énergie. Ceci résulte généralement en une transition d'un état métallique vers un état semi-conducteur nommée transition de Peierls. Plutôt que d'entrer dans les détails de la théorie derrière ce phénomène, nous en présentons une explication heuristique[39], mais très révélatrice.

Considérons une chaîne linéaire de N ions équidistants de longueur $L = Na$ où a est la distance entre deux ions adjacents. Si le nombre d'électrons par ion est impair, alors la dernière bande de valence sera partiellement remplie et nous devrions avoir un conducteur uni-dimensionnel avec une densité électronique uniforme (voir Fig. 4.3 (a)). Comme le potentiel ionique $V(x)$ a la même périodicité que la chaîne, $V(x) = V(x + a)$, ses seules composantes de Fourier V_k non nulles sont celles avec $k = 2\pi n/a$ pour n entier, i.e. celles de même période. Dans la limite d'un potentiel faible, une analyse perturbative nous permet de conclure que les bandes d'énergie de ce système seront semblables à celles d'un électron libre, $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$, lorsque le nombre d'onde k est suffisamment éloigné des limites de la première BZ. D'un autre côté, dans le voisinage de $k = \pm\pi/a$ la composante de Fourier $V_{\pm 2\pi/a}$ fait apparaître une zone interdite.

D'une même façon, si un ion sur deux est déplacé d'une distance δ , comme à la figure 4.3 (b), la période double et, par le fait même, le coefficient de Fourier $V_{\pi/a}$ devient non nul. Ceci a pour effet de faire apparaître une discontinuité à $k = \pi/2a$ dans la structure de bandes, abaissant ainsi l'énergie électronique : la bande de

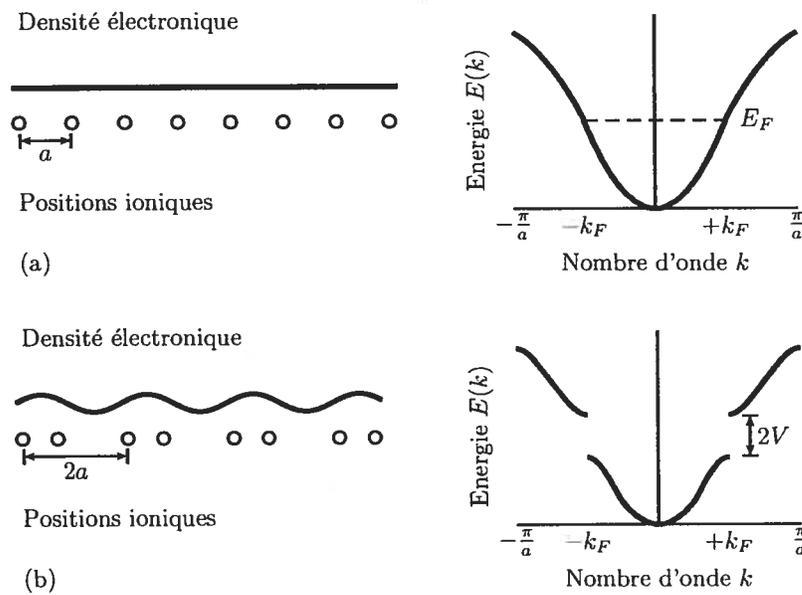


Figure 4.3 – Formation d'un état CDW dans une chaîne uni-dimensionnelle conductrice. La structure symétrique (a) est moins énergétiquement favorable que la structure déformée (b). Une déformation de Peierls survient donc, modulant ainsi la densité électronique et engendrant une transition d'un état métallique à un état isolant.

valence n'est plus de forme quadratique, mais plutôt

$$E_-(k) = \frac{1}{2}(E_k + E_{k-\frac{\pi}{a}}) - \sqrt{\frac{1}{4}(E_k - E_{k-\frac{\pi}{a}})^2 + |V_{\frac{\pi}{a}}|^2} \quad (4.2)$$

où $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$. Par ailleurs, la densité électronique est aussi modifiée et présente des variations sinusoïdales, d'où le nom d'état d'onde de densité de charge (CDW). L'apparition de cette bande interdite due à la déformation de la chaîne est connue sous le nom de transition de Peierls. Afin de savoir si la forme distordue (Fig. 4.3 (b)) est plus stable que la forme symétrique (Fig. 4.3 (a)), il faut évaluer le gain en énergie que la déformation engendre.

Dans la présente approximation, ce gain en énergie correspond à la différence entre les bandes de valence de (a) et de (b) intégrée sur tout la BZ. Or, selon la figure 4.3, les bandes de valence diffèrent seulement dans le voisinage de $k = \pm\pi/2a$, ce qui nous permet de limiter l'intégration au voisinage de $k = \pi/2a$ (puisque'il y a symétrie entre la partie gauche et droite de la structure de bandes)

$$\pi/2a - \epsilon < k < \pi/2a \quad (4.3)$$

où ϵ est tel que

$$V_{\pi/a}/\alpha \ll \epsilon \ll \pi/2a. \quad (4.4)$$

où α est la pente de la bande d'énergie E_k en $k = \pi/2a$. En effet, dans cet intervalle la bande parabolique peut s'approximer par

$$E_k = E_{\pi/2a} + \alpha q \quad (4.5)$$

avec $\alpha = \hbar^2 \pi / 2ma$ et $q = k - \pi/2a$. Ceci nous permet d'écrire la différence entre les bandes d'énergies comme

$$E_k - E_-(k) = \alpha q + \sqrt{\alpha^2 q^2 + |V_{\frac{\pi}{a}}|^2}. \quad (4.6)$$

On peut maintenant intégrer, en multipliant par la densité d'état L/π , pour obtenir

la différence d'énergie électronique totale

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{\text{tot}} &= \frac{2L}{\pi} \int_{\frac{\pi}{2a}-\epsilon}^{\frac{\pi}{2a}} [E_k - E_-(k)] dk \\
 &= \frac{2L}{\pi} \int_{-\epsilon}^0 \alpha q + \sqrt{\alpha^2 q^2 + V^2} dq \\
 &= -\frac{\alpha \epsilon^2}{2} + \frac{1}{2} \epsilon \sqrt{\alpha^2 \epsilon^2 + V^2} + \frac{V^2}{2\alpha} \ln \left(\frac{V}{\sqrt{\alpha^2 \epsilon^2 + V^2} - \alpha \epsilon} \right) \quad (4.7)
 \end{aligned}$$

où nous avons considéré $V_{\frac{\pi}{2a}} = V$ constant. Selon (4.4), $\epsilon \gg V/\alpha$, on peut développer la racine dans (4.7)

$$\sqrt{\alpha^2 \epsilon^2 + V^2} \simeq \alpha \epsilon + \frac{V^2}{2\alpha \epsilon} \quad (4.8)$$

et ainsi la différence en énergie électronique devient

$$\Delta E_{\text{tot}} = \frac{V^2}{2\alpha} \left(\frac{1}{2} + \ln \frac{2\alpha \epsilon}{V} \right). \quad (4.9)$$

Selon ce résultat, sachant que, pour un petit déplacement, V est proportionnel à δ , le gain en énergie est proportionnel à $-\delta^2 \ln \delta^1$. Ceci est intéressant, car pour un petit déplacement, ce terme dominera tout autre terme qui favoriserait la structure symétrique, comme l'énergie élastique ou la répulsion entre les ions qui ont une dépendance en δ^2 . Enfin, cette analyse montre, dans ses limites de validité, qu'il est impossible d'avoir un conducteur uni-dimensionnel, une PD surviendra toujours.

Une telle déformation, est associée à une interaction électron-phonon. Si le mode phononique associé à la déformation ramollit, si son énergie diverge logarithmiquement à un vecteur d'onde q donné (voir Fig. 4.4), il est susceptible de donner lieu à une déformation de Peierls. De façon imagée, si on considère les atomes comme des masses reliées entre elles par des ressorts de constante K , et si celle-ci devient très petite par rapport à la masse M des atomes, il n'y aura aucune oscillation puisque la fréquence d'oscillation est $\omega = \sqrt{K/M}$. Comme dans l'explication ci-haut, l'ouverture du gap survient toujours à $k = \pm k_F$, donc seuls les phonons de

¹Le signe négatif peut porter à confusion ici. En effet, le gain en énergie devrait être positif, mais si $\delta < 1$ alors $\ln \delta < 0$, donc $\Delta E_{\text{tot}} > 0$ et l'approximation n'est valide que pour des petits δ .

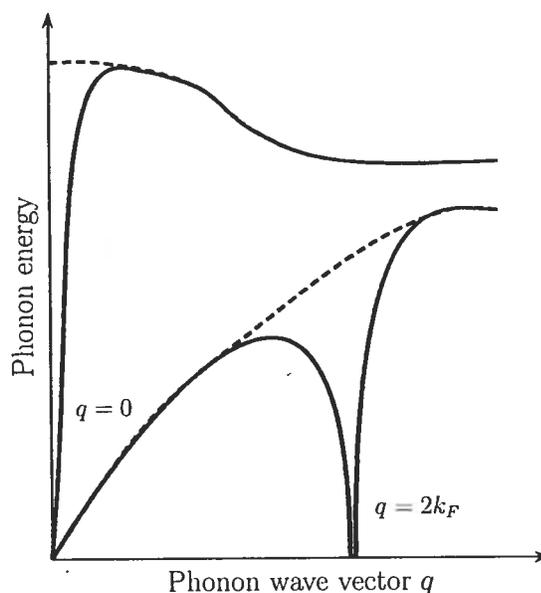


Figure 4.4 – Illustration schématique du ramollissement des phonons, aussi connue sous le nom d’anomalies de Kohn, à $q = 0$ et $2k_F$. Les traits en pointillés représentent les modes avant le ramollissement, tandis que les traits pleins sont les modes mous.

vecteur d’onde $q = 2k_F$ peuvent en être la cause. Dans le cas où la structure de bandes a deux bandes se croisant à $k = \pm k_F$ (c’est le cas des nanotubes *armchair*) il est possible que le phonon responsable de la distorsion ait un vecteur d’onde nul $q = 0$. Ainsi, les nanotubes métalliques (n, n) étant quasi-unidimensionnels sont sujets aux PD.

4.3 Article

Différents articles ont rapporté[40, 41], au cours des dernières années, que les nanotubes *armchair* de petit diamètre subiraient une transition de Peierls à des températures approchant 300 K.

Ces affirmations étaient basées sur des calculs de couplage électron-phonon et de spectres phononiques utilisant l’approximation LDA. Malgré que leurs calculs démontrent indéniablement un ramollissement de certains modes phononiques (Fig. 4.5[41]), aucune observation directe d’ouverture de bande interdite n’a été faite.

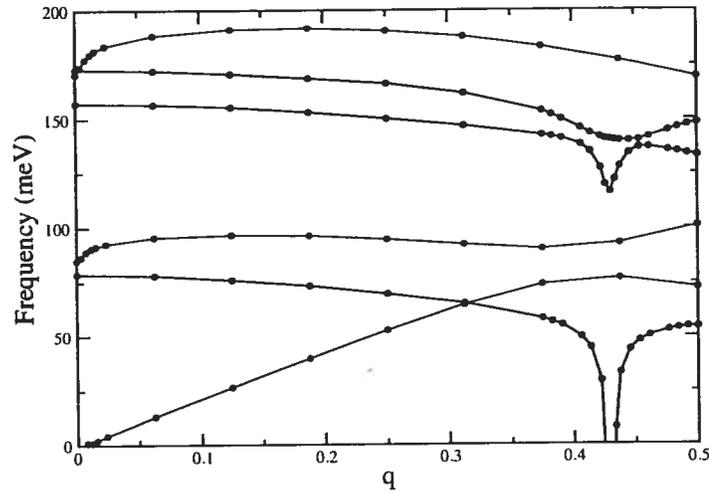


Figure 4.5 – Relation de dispersion des phonons d'un nanotube (3,3) calculée à une température électronique $T_e = 137$ K. Deux modes optiques deviennent mous à $q = 2k_F$ lorsque la température T_e diminue. Figure tirée de [41].

D'un autre côté, il est communément accepté qu'une déformation de Peierls survient dans le polyacétylène. Mintmire et White[42] ont rapporté des calculs DFT montrant que la LDA y sous-estime l'amplitude de déformation. Ces mêmes auteurs attribuent cette erreur au problème de la sous-estimation de la largeur de la bande interdite qu'a la LDA. Donc il est possible que le fait qu'il n'y ait pas eu d'observation d'ouverture du gap ne soit dû qu'à une fonctionnelle inadéquate. Or, comme nous l'avons mentionné à la section 2.3, les fonctionnelles hybrides résolvent habituellement le problème du gap. Aussi, des travaux basés sur le modèle SSH[43, 44] ont montré que la dimérisation dans le polyacétylène est causée par des interactions d'échange et de corrélation entre plus proches voisins[45]. Conséquemment, dans l'article qui suit, nous avons tenté d'évaluer l'amplitude de la déformation δ et la largeur de la bande interdite dans différents nanotubes *armchair* en utilisant ce type de fonctionnelle.

En ce qui concerne ma contribution à cet article, je suis l'auteur de tous les calculs qui ont mené aux résultats qui y figurent. J'ai aussi écrit la majorité du texte qui fut ensuite modifié par mes coauteurs.

Notez que la fonctionnelle PBE1PBE (PBE1PBE) est dénoté PBE0 dans l'article.

**A Density-functional study of Peierls instability in carbon nanotubes
using hybrid exchange-correlation functionals**

Guillaume Dumont, Paul Boulanger et Michel Côté*

*Département de physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe
(RQMP), Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville,
Montréal, Québec, H3C 3J7 Canada*

Matthias Ernzerhof

*Département de chimie, Université de Montréal,
C. P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada
michel.cote@umontreal.ca

We present a computational study of Peierls transitions in *trans*-polyacetylene, polyacene and armchair (n, n) carbon nanotubes. All calculations were done within density-functional theory using gaussian basis sets and hybrid functionals. It is found that the dimerization amplitude and the band gap are proportional to the amount of exact exchange included in the functional. We also find that medium- to long-range exchange interactions which are absent from LDA or GGA functionals are important to observe a distortion in carbon nanotubes. The energy gain of the distortion in nanotubes is rather small and decreases with increasing diameter suggesting that only ultra-narrow tubes could exhibit such transitions.

4.4 Introduction

Since their discovery, carbon nanotubes (CNTs)[46, 47] have been shown to be promising materials for electronic devices and other applications[48]. Hence, numerous articles, experimental as well as theoretical ones, have been devoted to study their properties. Among those, CNTs can exhibit either semiconducting or metallic behavior, depending on their chirality, that is, the way the graphene sheet

is rolled up. However, because of their one-dimensional character, metallic tubes are subject to metal-insulator transitions, induced by periodic variations of the electron density known as a charge density wave (CDW) or Peierls distortion.

The Peierls mechanism has been extensively studied and it has been widely accepted[42, 43, 44, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58] – although some objections have been raised[59] – that it is responsible for the dimerized ground state of *trans*-polyacetylene (*t*-PA). Therefore, *t*-PA will act as a reference system in the present paper.

It has been shown[42, 49] that local density (LDA) and generalized gradient approximations (GGA) are unable to reproduce the experimental geometry of polyacetylene[50, 51, 52, 53], underestimating the bond length alternation (BLA) by 70-80%. Thus, in order to reproduce the correct ground state of *t*-PA from a first-principles method, improved theories have to be used[56, 57, 58]. LDA and GGA predict that armchair (n, n) CNTs are completely symmetric and thus metallic. Also, model Hamiltonian calculations pointed out that correlation and nearest neighbor exchange interactions are most important to dimerize polyacetylene[45].

On the other hand, hybrid functionals, in which a part of the density-functional theory (DFT) exchange is replaced by Hartree-Fock (HF) exchange, have proved to be able to give a more accurate estimation of the BLA in polyacetylene[56] and other polymers[60]. They also yield band gaps closer to experimental values for semiconducting chiral CNTs[61, 62]. Since carbon nanotubes can be viewed as an arrangement of polyacetylene chains (neglecting hydrogens), we suspect that this type of functional could be more appropriate to describe their geometry and electronic properties.

Very different results on Peierls instabilities in carbon nanotubes have been reported. Density-functional calculations using LDA mapped onto a tight-binding model Hamiltonian predicted armchair nanotubes larger than (5,5) to remain metallic down to temperatures of the order of 1 K[63]. DFT phonon dispersion relations and electron-phonon coupling calculations suggested a near room temperature transition[40, 41] for the (3,3) tube. Other work based on similar methods

but without the Born-Oppenheimer approximation indicated that the transition temperature should be no more than 1 K[64]. Also, from model Hamiltonian methods three different regimes of charge-density wave, spin-density wave and metallic state depending on the relative weight of on-site and nearest neighbor Coulomb interactions have been identified[65].

Also, few structural studies on CNTs using hybrid functionals have been reported. B3LYP/6-311G** calculations on finite size nanotubes showed a non-negligible effect of cap endings[66]. Other hybrid DFT calculations on small radius *armchair* tubes failed to observe the dimerization because they were based on geometries optimized with GGA PBE[67].

Consequently, we report an *ab initio* study of the exchange effects on Peierls instabilities in *trans*-polyacetylene, polyacene (PAc), and (n, n) armchair carbon nanotubes using hybrid exchange-correlation functionals.

4.5 Method

All calculations were done within the density-functional theory framework using contracted gaussian basis sets and the periodic boundary conditions (PBC) module of the GAUSSIAN package[68]. We used the 6-311G and 6-31G basis sets for the polymers and the nanotubes respectively, and a mesh of 200 k-points or higher in the half Brillouin zone[35]. Atomic positions and unit cell lengths of the tubes and polymers have been optimized. We used different exchange-correlation functionals, namely PBE[5] and variants of PBE0[6]

$$E_{XC}^{\text{PBE0}} = (1 - x)E_X^{\text{PBE}} + xE_X^{\text{HF}} + E_C^{\text{PBE}} \quad (4.10)$$

and HSE[69]

$$E_{XC}^{\text{HSE}} = (1 - x)E_X^{\text{PBE,SR}}(\omega) + xE_X^{\text{HF,SR}}(\omega) + E_X^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_C^{\text{PBE}} \quad (4.11)$$

where x and ω are adjustable parameters and SR and LR stand for short- and long-range. In the HSE functional the exchange potential is screened by keeping only the short-range HF exchange interactions up to a cutoff distance ω^{-1} . Indeed, the exchange potential is divided in SR and LR parts, which are defined as

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{LR}}. \quad (4.12)$$

The reader is referred to the above citation for further details. We can retrieve the PBE functional by setting $x = 0$ and letting $\omega \rightarrow \infty$ in (4.10) and (4.11), whereas PBE0 corresponds to $x = 1/4$ and $\omega = 0$ in (4.10) and (4.11).

4.6 Results and Discussion

Multiple distortions are possible in polyacene and carbon nanotubes. Nevertheless, we only considered the most likely one. This deformation is depicted in figure 4.6 and is very similar to that of t -PA and to what was reported in [63], but different from [35, 40]. We report the dependence of the BLA, i.e. the difference between the long and short bonds $\Delta a = B - A$, and the band gap E_g on the amount of HF exchange x and its cutoff distance ω^{-1} . First we investigate their dependence

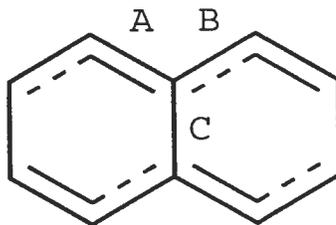


Figure 4.6: Most stable configurations obtained for PAc and (n, n) CNTs with $x > 0$. Here the double, aromatic and single bonds notation is used to emphasize that the bond lengths are ordered as follows $A < B < C$.

on x using functional (4.10). Figure 4.7 shows the dimerization amplitude Δa (top panel) and the band gap E_g (bottom panel) of t -PA, PAc and (n, n) CNTs with

$n = 3, 4,$ and 5 as a function of x . These are the values we obtained after geometry optimization for the different flavors of functional (4.10). Clearly, Δa and E_g are both proportional to x and inversely proportional to the number of polyacetylene chains, that is, the overall size of the system. This figure also shows that the GGA PBE ($x = 0$) functional is unable to reproduce the experimental BLA of 0.08 \AA nor the band gap of 1.5 eV [54, 55] of polyacetylene and predicts PAc and all CNTs to be conductors. The shaded region on the graph illustrates the amount of exchange x that has to be included to obtain acceptable bond lengths in polyacetylene. The band gap of polyacetylene is also comparable to experimental values in this region. However, E_g appears to be exceptionally large for the tubes. Indeed, the PBE0 was shown to overestimate the band gap of chiral nanotubes[61]. Consequently, we will focus mainly on Δa hereafter.

Since other works have reported that nearest-neighbor exchange interactions were sufficient to explain the dimerization of polyacetylene[45], we investigate the relative importance of short-, medium- and long-range exchange interactions on the Peierls instability in CNTs. To do so, we fix $x = 1/4$ in functional (4.11) and vary ω and perform full geometry optimization on the polymers and the tubes. Figure 4.8 shows the calculated dimerization amplitude Δa for different values of ω for t -PA, PAc, (3,3) and (4,4) tubes. The dimerization amplitude $\Delta a(\omega)$ is presented on a relative scale since there is an order of magnitude variation between the t -PA and the tubes values. This means that the dimerization amplitude is plotted against ω^{-1} and is scaled by the PBE0 dimerization amplitude $\Delta a(0)$. This has the advantage to emphasize the rate at which the curves converge to the PBE ($\omega \rightarrow \infty$) and PBE0 ($\omega = 0$) limits. All systems have a somewhat similar behavior: a distance interval in which Δa does not increase exists; the bonds change in length but Δa remains the same. In PAc and the tubes there is no distortion at all until ω^{-1} exceeds a certain value ω_c^{-1} . This quantity gets larger as the number of t -PA chains increases and seems to be correlated with the “*system width*”. By system width we mean the mean C–C bond length in t -PA, the distance between the carbon atoms that are the farthest apart in the direction perpendicular to the polymer axis in PAc and

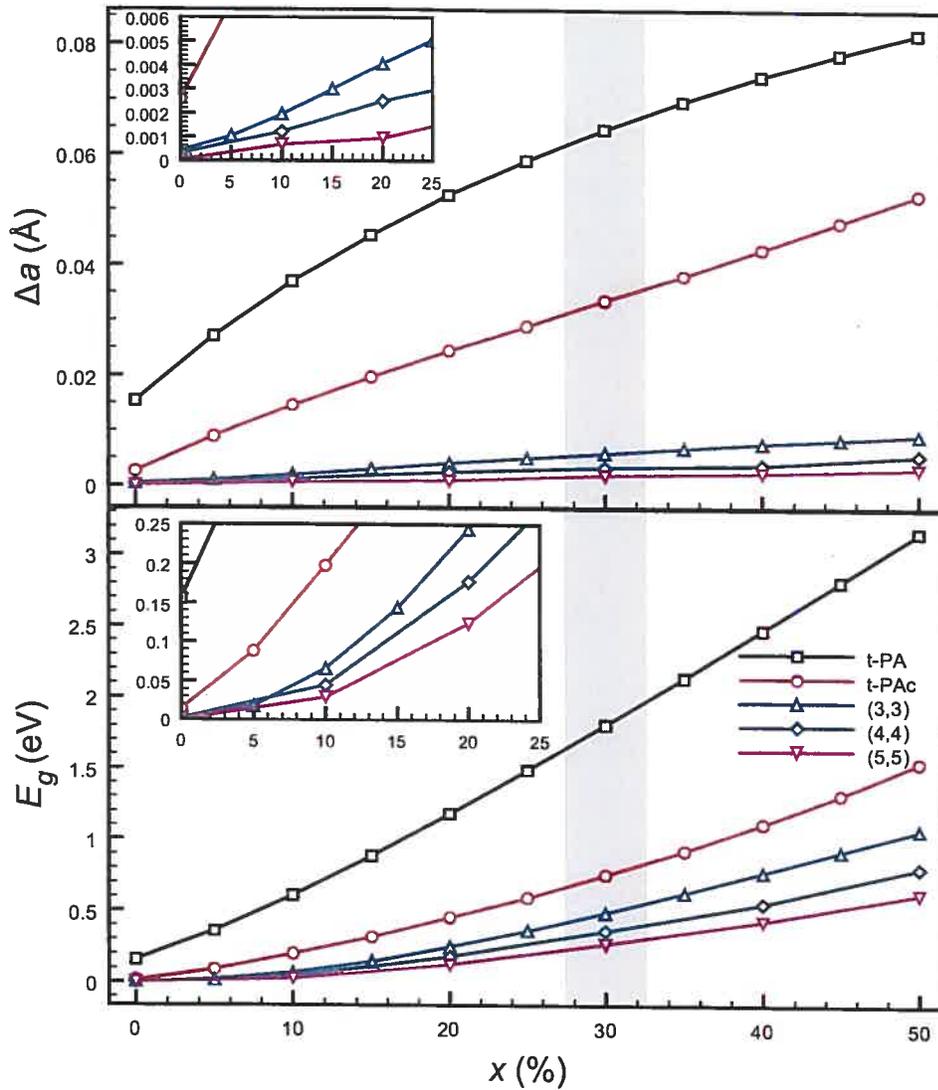


Figure 4.7: (color online) Dimerization amplitude Δa (top panel) and band gap E_g (bottom panel) of t -PA (\square), PAC (\circ) and (n,n) CNTs for $n = 3$ (\triangle), 4 (\diamond) and 5 (∇) as a function of the HF exchange percentage included in the functional x . The shaded area indicates the range of exchange that has to be included to obtain the best agreement between calculated and experimental t -PA bond lengths. Insets are zooms of the near origin region of each graph.

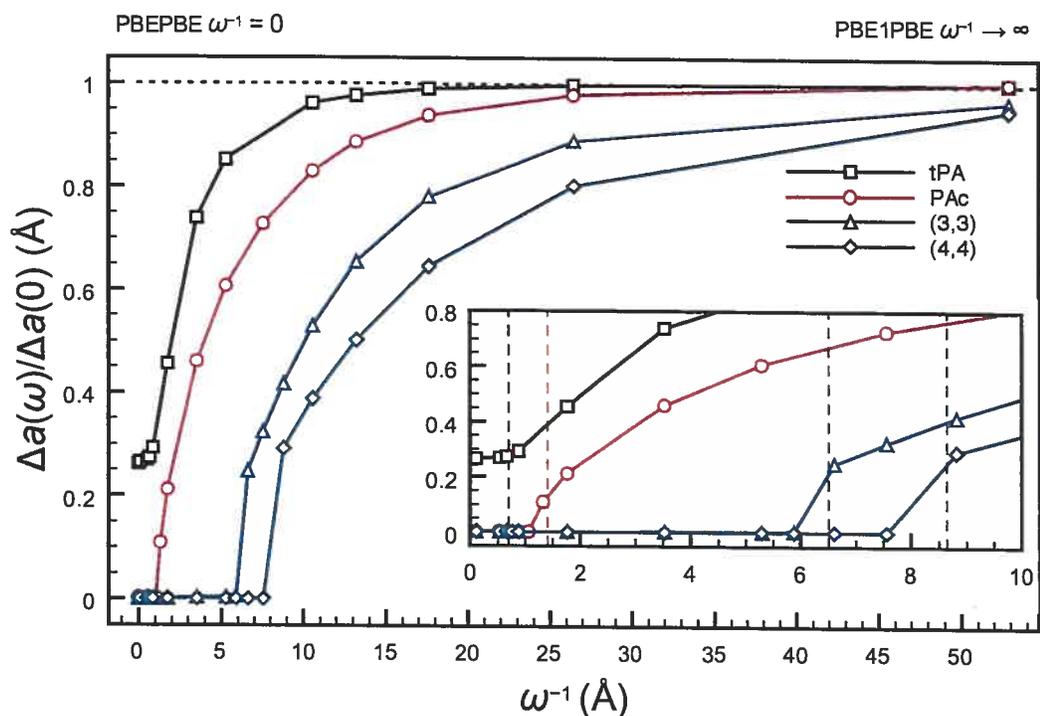


Figure 4.8: (color online) Relative dimerization amplitude $\Delta a(\omega)/\Delta a(0)$ of *t*-PA (\square), PAc (\circ), (3,3) (\triangle) and (4,4) (\diamond) tubes as a function of the cutoff parameter ω in functional (4.11). The dotted line represents the $\omega = 0$ limit where HSE asymptotically reaches PBE0. The inset shows a zoom on the region close to the origin where the half of the width of all systems ω_c^{-1} are indicated by vertical dashed lines.

the circumference of the tubes which is equal to their chiral vector \mathbf{C}_h . Indeed, as illustrated in figure 4.8 by the vertical dashed lines, there is no significant change of Δa until $\omega^{-1} = \omega_c^{-1}$ where ω_c^{-1} is half of the system width. This is consistent with the results of [45] for the case of *t*-PA, but is rather surprising for small nanotubes such as (3,3) and (4,4) which have wave functions that spread inside the tube. We do not have a physical argument that explains this behavior at this time, further investigation is required to fully understand the mechanism. Also, we remark that all curves eventually converge to the PBE0 limit (1 on the *y*-axis), as they should.

The amount of exact exchange x and the cutoff distance ω^{-1} are system dependent: a value that is appropriate for polyacetylene is not necessarily good for polyacene or carbon nanotubes. However, on the basis of the similarities between carbon nanotubes and polyacetylene, we will assume that the functionals that best reproduce the geometry of *t*-PA are also adequate for CNTs. We find that $x = 0.3$ in (4.10) and $x = 0.25$ and $\omega = 0.0265 \text{ bohr}^{-1}$ in (4.11) give the geometries that are the closest to experimental data². With these functionals, we evaluate the energy gain that is achieved by distorting the tubes, by comparing the total energies of the distorted and symmetric geometries. The distorted geometry is simply the fully optimized structure and the symmetric is constructed from the latter by setting all *A* and *B* bonds equal and leaving all *C* bonds unchanged. Then the length of *A* and *B* bonds is varied to obtain the symmetric configuration with the lowest total energy. It turns out that this value corresponds to the mean length of *A* and *B* bonds in the distorted structure. The results are shown in table 4.1. The energy differences are very small, 2 meV or lower. They are also presented in K to give a crude estimate of the Peierls transition temperature T_{PD} . These temperatures are well below what was predicted by Bohnen *et al.*[41] and Connétable *et al.*[40] but in good agreement with Mintmire *et al.*[63] and Piskanec *et al.*[64] for the larger tubes. These numbers have to be regarded very carefully since we found energy differences of $\Delta E_{\text{tot}} = 23.1 \text{ meV} = 268 \text{ K}$ and $14.7 \text{ meV} = 171 \text{ K}$ for $x = 0.3$ and

²For the HSE based functional (4.11) we chose the lowest ω^{-1} value that led to an acceptable match of the PA geometry.

n	$x = 0.3$		$\omega = 0.0265$	
	ΔE_{tot}		ΔE_{tot}	
	(meV)	(K)	(meV)	(K)
3	2.06	24.0	1.12	13.0
4	2.10	24.4	0.30	3.5
5	1.14	13.2	0.06	0.7
6	0.69	8.0	0.00	0.0

Table 4.1: Total energy differences between the relaxed CNT structure and the symmetric structure with the PBE0 based functional with $x = 0.3$ and the HSE based functional with $x = 0.25$ and $\omega = 0.0265a_0^{-1}$.

$\omega = 0.0265a_0^{-1}$ respectively, for polyacetylene which is known to remain dimerized well above room temperature. The energy gain decreases as the tube increases in diameter suggesting that the distortion could only happen in ultra-narrow tubes. As a closing remark, we would like to underline that because the energy gain is small to the characteristic phonon energy scale[35] the distortion could be washed out by zero-point motion.

4.7 Conclusions

In summary, we have shown that hybrid functionals are better suited to describe the properties of *trans*-polyacetylene than density-only LDA or GGA, and hence could be more appropriate to describe the geometry of carbon nanotubes. Using functionals based on the PBE0 and HSE functionals we showed that the distortion amplitude and the band gap were proportional to the amount of Hartree-Fock exchange included in the functional and strongly depend on medium- to long-range coulomb interactions explaining why LDA and GGA functionals fail to find a Peierls distortion in carbon nanotubes. The energy gain achieved by the distortion is however very small and no definitive conclusion can be drawn on the existence of this deformation because of the neglect of the zero-point motion.

Acknowledgments

The authors would like to thank Richard Martel for helpful discussions and his assistance and Jeffrey Frey for providing us with his TubeGen utility. This work was supported by grants from the FQRNT and NSERC. The computational resources were provided by the Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP).

**A Density-functional study of Peierls instability in carbon nanotubes
using hybrid exchange-correlation functionals (Supplementary
material)**

Guillaume Dumont, Paul Boulanger et Michel Côté*

*Département de physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe
(RQMP), Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville,
Montréal, Québec, H3C 3J7 Canada*

Matthias Ernzerhof

*Département de chimie, Université de Montréal,
C. P. 6128 Succursale Centre-ville, Montréal (Québec) H3C 3J7, Canada*

*michel.cote@umontreal.ca

Here, we present various results that do not appear in the article itself but that are relevant to the study.

4.8 Optimized geometry of the tubes

In table 4.2 we report the optimized bond lengths of *t*-PA, PAc and (n, n) tubes obtained with $x = 0.3$. From these results it is clear that the distortion becomes less significant as the tube diameter increases. Also, all bond lengths seem to converge to the same value of 1.421 Å.

Although only one value is presented for the *C* bond they were not strictly equal. Indeed, for all functionals we found a small variation of the *C* bond (see Fig. 4.6) around the circumference of all tubes. The amplitude of this variation is about an order of magnitude lower than the difference between bonds *A* and *B*. Nevertheless, it seemed very important to attain the global energy minimum. Setting all *A* and *B* bonds equal and leaving the *C* bonds unchanged, in a (3,3), raises the energy by 2 meV (see table 4.1) per unit cell (12 atoms). On the other hand, if we set all *A* and *B* bonds equal and all *C* bonds equal among them, the

n	Bond lengths (Å)		
	A	B	C
PA	1.361	1.426	—
PAc	1.383	1.416	1.460
3	1.426	1.432	1.440
4	1.423	1.426	1.431
5	1.422	1.424	1.427
6	1.421	1.423	1.424
7	1.421	1.422	1.423

Table 4.2: Optimized geometries of t -PA, PAc and (n, n) CNTs with $x = 0.3$. The distortion amplitude is inversely proportional to the tube diameter. For the tubes, all bonds converge to the same value with increasing n following a simple inverse power law. The bond lengths shown in this table are not strictly equal, a small, but non-negligible, variation among the C bonds has been observed. See text for details.

energy change is much larger, i.e. 42.5 meV per unit cell. Furthermore, setting all A and B bonds equal regardless of the C bonds leads to a metallic ground state for all CNTs except for the (3,3) for which all C bonds have to be equal to reach the metallic state. The fact that this tube had the largest C bonds variation could explain this behavior. However, we did not observe such a behavior with the HSE based functional with $\omega = 0.0265a_0^{-1}$ where all tubes were metallic whenever $A = B$.

4.9 Band structures

To give a better description of the band gap opening mechanism, we present band structures of the (3,3) tube obtained with three different functionals. The density only functional $x = 0.0$ predicts a metallic behavior while other functionals induce a gap of few electron-volts. The band structures are presented with their corresponding A and B bonds length.

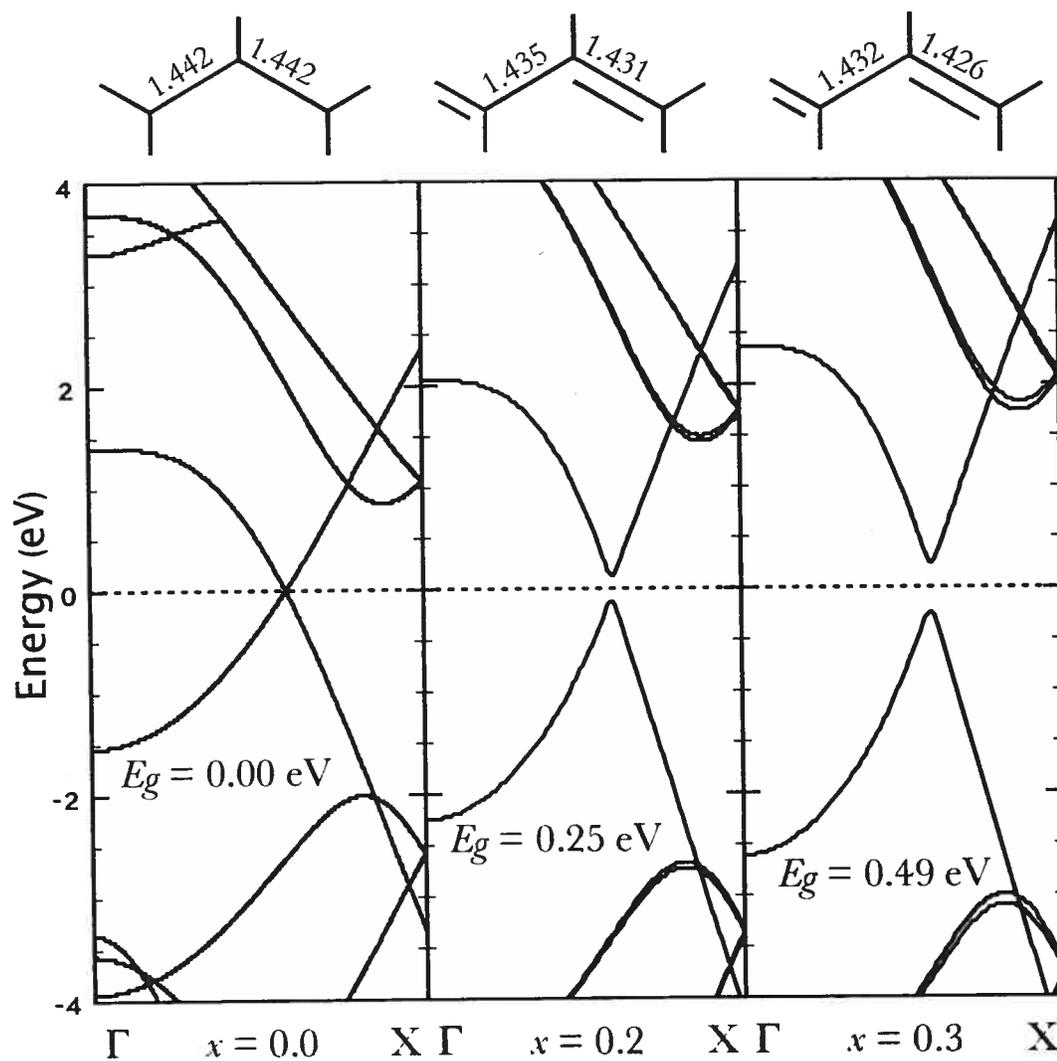


Figure 4.9: Bands structures of (3,3) tube with increasing HF exchange content; from left to right x takes the values 0.0, 0.2 and 0.3. For $x = 0.2$ the results are very close to those obtained with the B3LYP functional which also includes 20% of exact exchange, but different weighting for the local and non-local exchange. For $x = 0.3$ the band gap and geometry of *t*-PA are close to experimental data.

4.10 Phonons

A Peierls distortion is mediated by a phonon of a given wave vector. Previous studies[40, 41] have identified that the phonon which is responsible for a Peierls instability in a (3,3) tube has wave vector $q = 2k_F$, the other possibility being $q = 0$. In our case, the Peierls mechanism has to be mediated by a phonon of $q = 0$ since we used a single unit cell. Indeed, to open a gap the ionic potential must contain a Fourier component associated with this vector q . The potential contains only components that have the same spacial period a , the unit cell length. For the (3,3) tube with $x = 0.3$ the calculated value for k_F is 0.588 in units of π/a^3 . If the distortion was due to a phonon with wave vector $q = 2k_F$ we would have required approximately N unit cells with

$$N = 2m\pi/qa = m/0.588 \approx 17 \quad (4.13)$$

with $m = 10$ the smallest integer such that N is as close as possible to an integer. Such a calculation is not at present feasible. However, for $m = 4$, $N = 6.8$, hence we performed a $N = 7$ calculation and did not notice any changes in the geometry. On the grounds of these observations we concluded that the phonon has a zero wave vector. This result is consistent with the fact that the Peierls eigenmode identified in Ref. [40] is different from ours. Using a frozen phonon technique, we have evaluated the energy of this phonon with two functionals, i.e. $x = 0.0$ and $x = 0.3$. We found $\hbar\omega = 155$ meV for $x = 0.0$ and 84 meV for $x = 0.3$. The first result is in good agreement with a response function calculation using plane-waves and pseudopotentials with the PBE functional from which we found $\hbar\omega = 160$ meV. Therefore, including HF exchange lowers the energy of the phonon. We expect the HSE functional or its variants to give an energy between these two boundaries and thus we conclude that the energy of the characteristic phonon is much higher than the distortion total energy gain.

³ $k_F = 0.58$ in [40] and 0.568 in [41]

4.11 k -space sampling and PA dimerization

The calculated dimerization amplitude and band gap of *trans*-polyacetylene were found to be strongly dependent on the k -space sampling, as reported in earlier studies [59]. As a matter of fact, if the k -point mesh does not include a k -point that is close enough to the BZ boundary point X , the dimerization amplitude and hence the band gap are underestimated. On the other hand if the k -point mesh does include the X point, but is too sparse the dimerization and the band gap will be over estimated. This behavior is diminished with increasing amount of HF exchange x in the functional. Figure 4.10 shows that convergence is reached when the number of k -points is greater than 100 for $x = 0$. For these calculations, we used a plane-wave basis set corresponding to an energy cutoff of 25 Ha, RRKJ optimized pseudopotentials[14] and the PBEPBE functional.

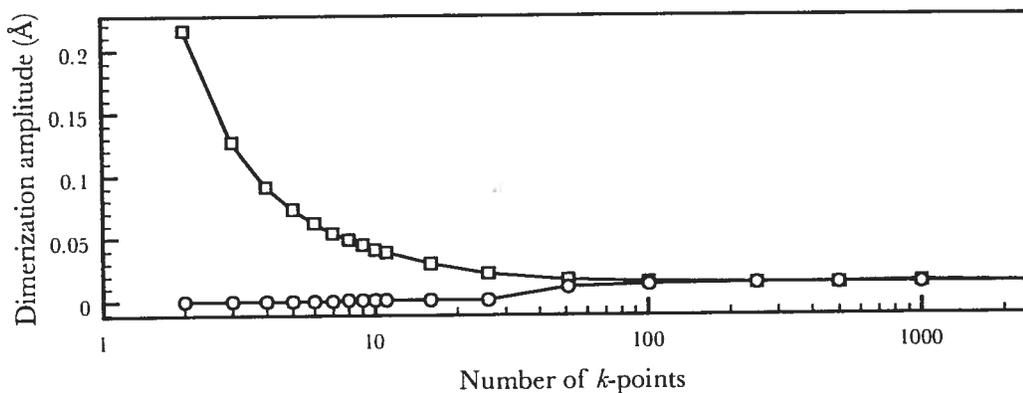


Figure 4.10: Dimerization amplitude of *t*-PA as a function of the number of k -points in the IBZ. The two curves correspond to k -space samplings including (□) and excluding (○) the BZ boundary. All calculations were performed using a plane-wave pseudopotential approach with the PBEPBE ($x = 0$) exchange-correlation functional.

Calculated values for PAc and CNTs are less sensitive to k -points convergence since their conduction and valence bands do not cross at the BZ boundary.

CHAPITRE 5

LES POLYMÈRES MÉTALLIQUES

L'électronique organique est un sujet de recherche très populaire depuis plusieurs années en raison des applications technologiques qu'elle rend possible. Les semi-conducteurs inorganiques tels le silicium, l'arséniure de gallium et autres, qui sont les principaux constituants de différents dispositifs tels que des DEL, des transistors ou des cellules photovoltaïques pourraient être remplacés par des semi-conducteurs organiques, comme les polymères, qui coûtent beaucoup moins cher à produire. Aussi, ces derniers présentent nombres d'avantages comme leur flexibilité que les semi-conducteurs inorganiques ne peuvent prétendre avoir. En contrepartie, la mobilité des porteurs de charge et, par conséquent, la conductivité des semi-conducteurs organiques est de beaucoup inférieure à celle des inorganiques.

Si les semi-conducteurs organiques sont de plus en plus courant dans des dispositifs commerciaux, tel n'est pas le cas pour les conducteurs, ou métaux, organiques. À ce jour, les nanotubes constituent les seuls métaux intrinsèques à base de carbone. Toutefois, les polymères étant habituellement moins coûteux à produire que les nanotubes, la synthèse de polymères intrinsèquement métalliques aurait un impact indéniable sur le développement de la connaissance et de la technologie.

5.1 Article

Dans l'article qui suit nous avons tenté, de façon théorique, de créer deux polymères possiblement intrinsèquement métalliques. Le *design* de ces polymères s'inspire du polythiophène ponté récemment synthétisé[70]. Ma contribution à cet article fut d'inclure des calculs de structures de bandes de ces polymères en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP. Aussi, j'ai fait tous les calculs de TDDFT utilisant cette même fonctionnelle sur des oligomères de différentes tailles. Les calculs LDA effectués par mes coauteurs indiquent que les polymères dont il

est question dans l'article ont un caractère métallique. Cette constatation est basée sur le fait qu'il y a chevauchement entre la dernière bande de valence et la première bande de conduction. Toutefois, il est bien connu que ce genre de fonctionnelle sous-estime systématiquement le gap des matériaux. Par conséquent, des calculs *GW* avaient été effectués et le résultat était que le chevauchement avait augmenté! Par contre, les résultats de calculs *GW* dépendent fortement du calcul LDA utilisé comme point de départ. Ainsi, des calculs de structures de bandes utilisant une fonctionnelle hybride, qui corrige habituellement la sous-estimation de la largeur de la bande interdite, s'imposaient. Ces calculs ouvrent le gap des deux polymères contredisant ainsi les résultats LDA et *GW*. Restait donc à déterminer lesquels de ces résultats étaient les plus fiables. En ce sens nous avons effectué des calculs de TDDFT sur des oligomères ayant la même cellule primitive que les polymères.

Au tableau 5.1 on compare les énergies de la première excitation permise des molécules de borafluorène et de carbazole (Fig. 5.1) telle que calculée en B3LYP et en B3LYP/TDDFT avec les valeurs obtenues expérimentalement.

	Energie de l'excitation (eV)		
	Exp.	B3LYP	TDDFT
Carbazole	3.81 ^a	4.68	4.04
Borafluorene	3.02 ^b	3.81	2.99

^a Tiré de [71]

^b Tiré de [72, 73]

Tableau 5.1 – Énergies de la première excitation dans le borafluorène et le carbazole. Les valeurs obtenues en TDDFT sont beaucoup plus près des valeurs expérimentales que celles calculées avec B3LYP.

Selon ce tableau, il est clair que que la B3LYP surestime l'énergie de la première excitation de ces molécules alors que les prédictions de la TDDFT sont beaucoup plus exactes.

Comme les polymères que nous considérons sont aussi constitués de bore et d'azote, il est légitime de penser que la B3LYP pourrait être dans l'erreur dans ces cas aussi. Les calculs de TDDFT sur les oligomères semblent montrer que les poly-

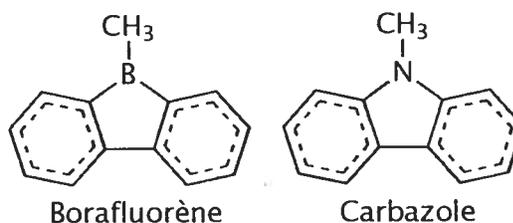


Figure 5.1 – Les structures des molécules de borafuorène et de carbazole.

mères auraient bel et bien un comportement métallique ou un très petit gap confirmant les prédictions LDA et *GW*. Toutefois, des études récentes[74] ont montré que la B3LYP/TDDFT est inadéquate pour certains polymères. En effet, ces travaux montrent que le polyacéthylène, un polymère avec une largeur de bande interdite de 1.5 eV, présente aussi un état triplet avec une énergie d'excitation négative, ce qui est incorrect. L'article devrait être donc être modifié en insistant sur le fait que les polymères ont un faible gap plutôt qu'un caractère métallique intrinsèque. L'article est ici présenté dans l'état où il était avant que nous constatons l'inexactitude de la méthode. Le caractère métallique ou non de ces polymères demeure donc une question sans réponse définitive. Cela demandera donc une synthèse expérimentale ou une étude utilisant des méthodes de plus haut niveau. L'article présenté ci-après demeure toutefois pertinent, car même avec une fonctionnelle hybride comme la B3LYP les polymères en questions ont une largeur de bande interdite très faible.

En terminant, je mentionnerais que j'ai participé à l'écriture des parties de l'article qui portent sur les calculs utilisant la fonctionnelle B3LYP.

First principles based elaboration of intrinsically metallic ladder-type polymers

Simon Pesant, Guillaume Dumont, Sébastien Langevin et Michel Côté*

Département de physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 Canada

*michel.cote@umontreal.ca

The electronic structure of recently synthesized ladder-type polythiophene is studied with density-functional theory based calculations. Within the local-density (LDA) and GW approximations it is found that upon a simple substitution of the sulfur atoms by nitrogen and boron atoms, the band structure of the resulting polymer exhibits bands overlap between the occupied and the unoccupied states that is characteristic of metallic systems. However, the three-parameter Becke hybrid functional (B3LYP) predicts these polymers to be insulators. To better describe the excited states, time-dependent density-functional theory (TDDFT) is used along with the linear extrapolation technique to assess the LDA and GW predictions.

Conjugated polymers currently play an important role in the development of new technologies and many recent applications exploit their characteristics[75, 76, 77]. An interesting property that makes polymers even more useful is the ability to make them metallic. Upon doping, some polymers, like polyacetylene, polythiophene and polyanilines display metallic properties. Recent experiments[78] have demonstrated that under certain conditions polyaniline follows a simple Drude model.

One-dimensional intrinsic metals do exist in the form of carbon nanotubes. However, intrinsically metallic polymers which would not require doping have yet to be synthesized but these would certainly arouse great interest both from a theoretical point of view and for potential applications.

Ladder-type polymers as compared to other polymers have additional bonds which link the neighboring monomers rigidly together eliminating the possible dihedral degree of freedom. These polymers are known generally to exhibit small band gaps, due partly to their planar configurations which maximize the alignment of the π orbitals [79]. Therefore, these polymeric systems represent good candidates as organic metals. The ladder-type polyfluorene[80] was the first polymer of this type to be synthesized more than a decade ago and, recently, synthesis of ladder-type polythiophene (**LPT**) [70] was also realized, opening the way for experimental investigation of even more polymers of this type. Moreover, these ladder-type polymers have the potential to exhibit very high intrachain mobility[81].

In this article, a theoretical study of several ladder-type polymers which show promising electronic properties is presented. These novel polymers are designed from the ladder polythiophene atomic structure in which the sulfur atoms are replaced by either nitrogen atoms, boron atoms or a combination of both. This simple alteration leads to quite substantial changes in the electronic properties of these polymers. In particular, it is found that the substitution of sulfur atoms by nitrogen and boron atoms results in an intrinsically metallic polymer. The metallic character is attributed to electronic band overlap, the same mechanism responsible for the metallic character in organic molecular crystals[82]. However, the latter are difficult to process, which limits their applicability in electronic devices. The stability of the polymers under study in this article is addressed in supplementary material.

The results reported in this article were computed within the framework of the density-functional theory (DFT). Part of the calculations were done using a pseudopotential plane-wave approach[34], for which the exchange-correlation energy was calculated within the local density approximation (LDA)[4, 83]. Other DFT calculations were performed using the B3LYP exchange-correlation functional[84] and a contracted gaussian basis set[85, 86]. Furthermore, to get an accurate description of the band structures, the *GW* method[87, 88] was employed (on **LPPyB** only) in order to correct the band structure produced by the LDA method. Also, to

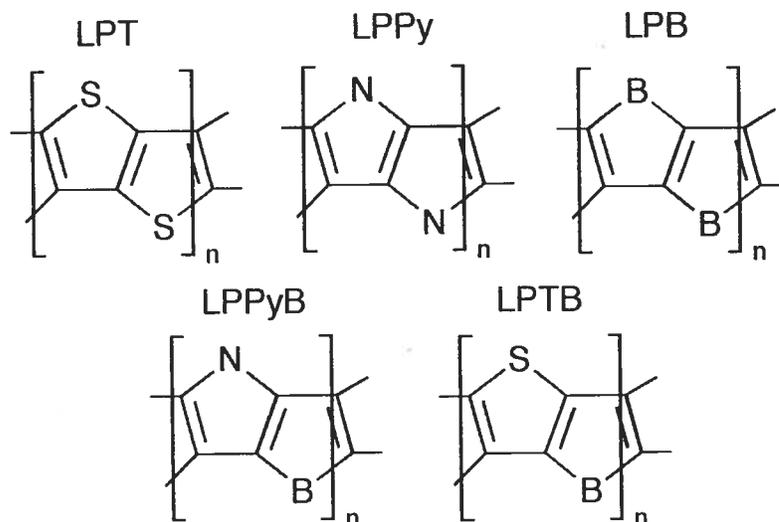


Figure 5.2: The atomic structure of the polymers studied. Top row : **LPT**, **LPPy** and **LPB** correspond respectively to the ladder version of polythiophene, polypyrrole and polyborole. Bottom row : ladder-type poly-(pyrrolo[3,2-b;2',3'-d]borole)(**LPPyB**) and poly(thiopheno[3,2-b;2',3'-d]borole) are denoted **LPPyB** and **LPTB** respectively. Hydrogen atoms are implicit on nitrogen and boron atoms.

achieve a better description of the excited states, we used time-dependent density-functional theory (TDDFT)[89] on oligomers of different lengths. The values for periodic boundary conditions (PBC) was obtained using a linear extrapolation of our results on oligomers. For these calculations, the adiabatic version of the B3LYP exchange-correlation kernel was used. For all cases, the geometry of polymers and oligomers has been fully optimized [35, 90].

The atomic structures of the polymers reported in this article are depicted in Fig. 5.2. It can be regarded as the cis-form of polyacetylene with extra atoms that link the carbon atoms. The first polymer studied is the ladder version of the polythiophene(**LPT**) which was recently synthesized[70] and contains two sulfur atoms in its primitive cell. The four other ladder-type polymers considered are based on this atomic structure. The ladder-type polypyrrole(**LPPy**) comes from the **LPT** primitive cell where the two sulfur atoms are replaced by nitrogen-hydrogen groups. In the same way, a boron derivative can be created, ladder-type polyborole(**LPB**),

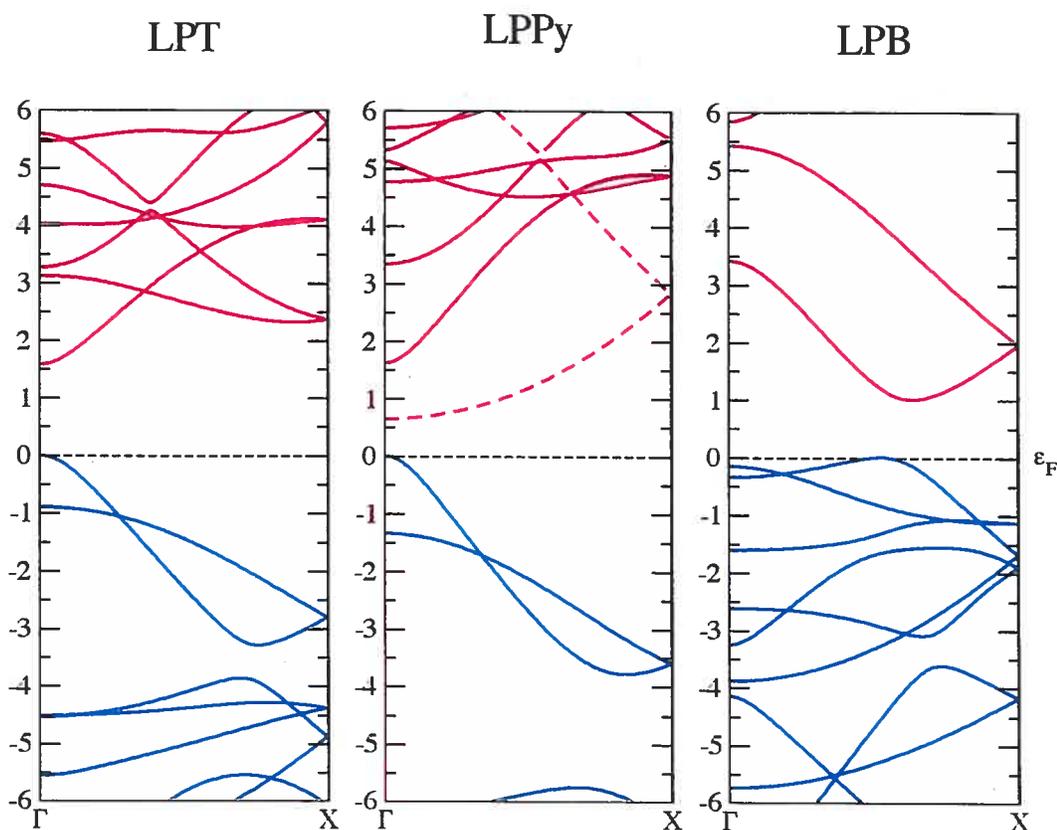


Figure 5.3: (color online) LDA band structures of ladder-type polythiophene(LPT), ladder-type polypyrrole(LPPy) and ladder-type polyborole(LP B). The dash lines depicted in the LPPy band structure represent nearly free electron states. All the above band structures were calculated using a 150 k -points mesh and plane-wave approach.

by changing the sulfur atoms for boron atoms bonded to an hydrogen atom. The fourth compound is a mix between the LPPy and LPB primitive cell, having both a nitrogen and boron atom in its unit cell and it is referred as ladder-type poly-(pyrrolo[3,2-b;2',3'-d]borole) (LPPyB). Finally, the last polymer considered, ladder-type poly(thiopheno[3,2-b;2',3'-d]borole) (LPTB), has the primitive cell of the LPT where only one sulfur atom is replaced by a boron-hydrogen group. All these substitutions do not affect the sp^2 bonding character of the atomic structure but only the number of π -electrons is modified and their resulting π orbitals.

The band structures of the **LPT**, **LPPy** and **LPB** polymers are reported in Fig. 5.3. For the above three polymers, all the band structures and the corresponding band gaps discussed below were computed using a plane-wave basis set. Considering first the **LPT** band structure, the minimum energy gap is found at Γ with a value of 1.58 eV. Note that this is a LDA value and it is likely to underestimate the real energy gap. The **LPPy** polymer has the same number of valence electrons per unit cell as the **LPT** polymer since each sulfur atom is replaced by a nitrogen-hydrogen group. Therefore, these two systems have the same number of occupied bands. The **LPPy** band structure is seen to resemble the **LPT** band structure apart from the bands depicted by a dash line. A closer investigation of these bands reveal that they correspond to nearly free electron states (NFE) that reside outside the atomic structure, similar to the nearly free electron states which are observed in graphite and nanotube band structures[91]. Neglecting the NFE, the energy gap of the **LPPy** polymer is 1.62 eV, very close to the **LPT** value [92]. Finally, the band structure of the polyborole(**LPB**) (the last band structure in Fig. 5.3) is considered. It has an indirect band gap of 0.98 eV but closer inspection reveals the resemblance with the two previous band structures. Indeed, the first two unoccupied bands, (LUMO and LUMO+1) have practically the same form as the two last occupied bands (HOMO and HOMO-1) of the **LPT** and **LPPy**. In fact, the latter have 28 valence electrons in their unit cell while the **LPB** counts only 24, a difference of 4 electrons between the two configurations and consequently the HOMO and HOMO-1 become unoccupied in the boron-polymer (**LPB**). Moreover, these two bands overlap in energy. This observation suggests the study of a hybrid polymer with an atomic structure being a combination of both the **LPPy** and the **LPB**, named **LPPyB**. Since this polymer would have 26 valence electrons per unit cell, only one band from the **LPPy** electronic structure would become unoccupied possibly resulting in a metallic state. Obviously, the same considerations hold for another hybrid polymer, **LPTB**, obtained by combining the **LPT** and **LPB**.

The LDA and B3LYP band structures obtained for the **LPPyB** and **LPTB** are shown in Fig. 5.4. They were respectively computed using a plane-wave basis

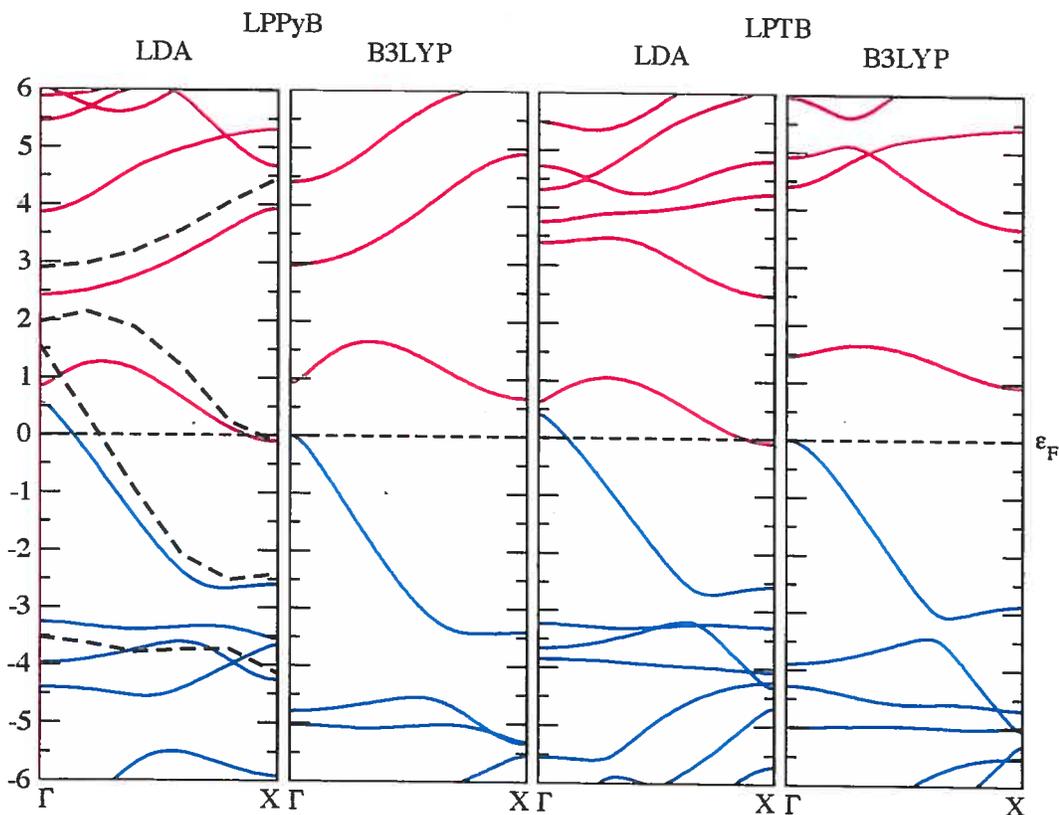


Figure 5.4: (color online) Band structures of **LPPyB** (left) and **LPTB** (right). The LDA band structures have been evaluated with a plane-wave basis set while those with B3LYP were generated using a gaussian basis set. The two polymers are found to be intrinsically metallic by the LDA but the B3LYP functional opens an indirect gap of 0.66 eV for **LPPyB** and 0.94 eV for **LPTB**. On the left graph, dashed lines which correspond to *GW* corrections to LDA bands show that the overlap between the HOMO and LUMO bands is increased. LDA and B3LYP band structures were computed using a 57 and 145 *k*-points mesh respectively.

set with 57 k -points and a gaussian basis set with a 145 k -points grid. On one hand, these polymers are found to be intrinsically metallic by the LDA. In fact, two of their bands cross the Fermi level, at different k -points in the Brillouin zone. The first band lies almost entirely below the Fermi energy while the other is nearly wholly above it. Since the metallic character of these polymers depends on an accurate description of the band structure, and considering that LDA calculations tend to underestimate the energy gap in semiconductor, it is necessary to get a more accurate determination of the band structure. Consequently, a GW correction[35] was performed on relevant eigenvalues of the **LPPyB** polymer and the results are reported by dash lines on Fig. 5.4. The GW corrected band structure demonstrates that, although the HOMO-LUMO vertical separation increases slightly, the GW corrected amplitudes differ along the k -points axis actually resulting in an increased overlap of the HOMO-LUMO bands when compared to LDA results. This behaviour was constantly observed for different interpolymer distances and different parameters[35].

On the other hand, the B3LYP functional is known to give more accurate band gaps than usual LDA or GGA functionals for several molecules, polymers[93] and solids[94]. Therefore, we performed B3LYP calculations on both **LPPyB** and **LPTB** and found them to be insulators with band gaps of 0.66 eV[35] and 0.95 eV respectively. This is in contradiction with the above LDA and GW results. Since Hartree-Fock theory is known to overestimate charge transfers in ionic systems[95], we suspect that B3LYP might be inaccurate for the systems under consideration[35]. Also, DFT using either LDA or B3LYP to approximate the exchange-correlation functional is a purely ground state method, the band gaps found by these methods have, in theory, no physical meaning. As for the GW approximation, the results found with this method depend strongly on the accuracy of the previous LDA calculation. Further investigation is thus required to determine if these polymers are predicted to be metals or insulators.

Consequently, to achieve a more precise description of the excited states of these polymers, we used TDDFT with the B3LYP eigenvalues and wavefunctions as a

starting point. The available implementation of this method is, however, restricted to molecules and cannot be applied directly to periodic systems. We thus performed TDDFT calculations on **LPTB**- and **LPPyB**-based oligomers of different lengths and extrapolated to the polymer case. In order to compare excited states calculated using B3LYP and TDDFT with experimental values, we also performed the same analysis on **PT**-based oligomers.

Figure 5.5 shows the B3LYP HOMO-LUMO gap and the lowest singlet and triplet excited states of **PT**- **LPTB**- and **LPPyB**-based oligomers[96] as a function of the inverse number of unit cells $1/n$ [97].

As illustrated on figure 5.5, the TDDFT results for the excited states of **PT** oligomers are in better agreement with experimental values[98] than the B3LYP ones. The B3LYP functional overestimates the first transition of about 0.5 to 1.0 eV for all the above polymers. Extrapolating to the polymer case for the **LPPyB** predicts the lowest singlet and triplet states to be 0.144 and 0.045 eV above the Fermi level. These small gap values suggest that this polymer would exhibit nearly metallic behavior at room temperature. Remarkably, the 10 units **LPTB**-oligomer has a metallic-like triplet state at 0.32 eV below the Fermi level. This clearly indicates that this polymer would also be highly conducting if synthesized. The well established linear extrapolation technique[99, 100, 101] is further justified by the fact that the B3LYP HOMO-LUMO gap extrapolated values do not deviate more than 0.16 eV from the B3LYP PBC calculated band gaps.

Recent studies[102] based on UB3LYP/6-31G(d) calculations, report that oligoacenes and polyacene do not have a singlet ground state but a quintet. Since the polymers considered here have similarities with polyacene, we performed UB3LYP/6-311G(d,p) calculations on selected oligomers[35] imposing a triplet state and found that the **LPTB**-10-mer has triplet ground state and is thus magnetic. Hence, we suspect that the polymer would also exhibit magnetic behavior, confirming that this polymer would have metallic properties.

Finally, the possibility of a Peierls deformation should be addressed since it is predicted to occur in 1D metallic systems. In the case of **LPPyB**, since the

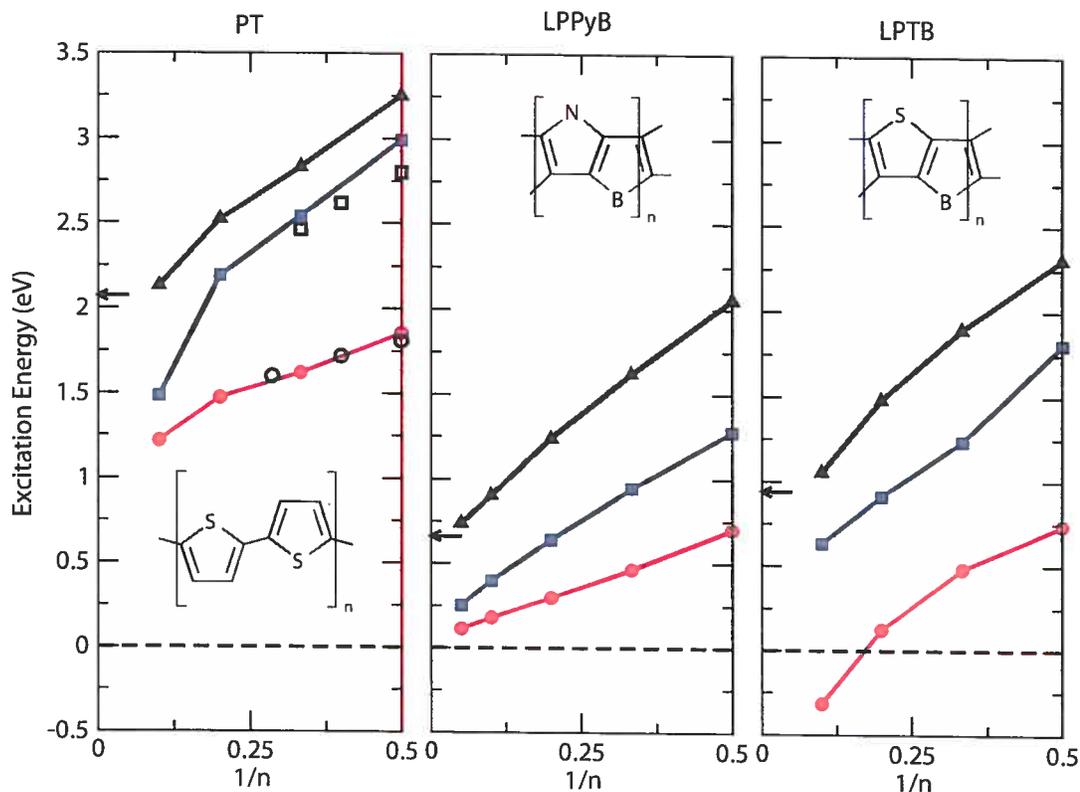


Figure 5.5: (color online) Excitation energies in eV of PT-, LPPyB- and LPTB-based oligomers as a function of the inverse number of unit cells $1/n$. Triangles, squares and circles correspond respectively to the B3LYP HOMO-LUMO gap, lowest singlet state and lowest triplet state. Calculated and experimental values are indicated by solid and open symbols respectively. Arrows specify PBC calculated B3LYP polymers band gaps. The HOMO energy is set to zero (dashed line). We find that the B3LYP functional overestimates the excitation energies of the transitions. TDDFT results reproduce those obtained experimentally.

Fermi energy intersects the bands at two non-simple k -points it is unlikely to have a deformation which wavevector would correspond to these two distinct points in the Brillouin zone. Still, if such a polymer is synthesized, a careful analysis of the conductivity with respect to temperature should be done in order to verify the possibility of a Peierls state at low temperature.

To conclude, this article reported the electronic properties of several ladder-type polymers. It was found that a combination of boron, nitrogen and carbon

atoms leads to intrinsically metallic polymers, suggesting a promising avenue in the synthesis of novel polymeric materials. The LDA results were confirmed with GW calculations to validate this finding. This results are further validated by B3LYP/TDDFT calculations on oligomers. These structures are similar to the already synthesized ladder polythiophene which means that simple alterations to the synthesis process may be possible to achieved their realization.

Acknowledgments

The authors would like to thanks Richard Martel, Carlos Silva and Matthias Ernzerhof for helpful discussions and their assistance. This work was supported by grants from the FQRNT and CRSNG . The computational ressources were provided by the Réseau québécois de calculs de haute performance (RQCHP).

First principles based elaboration of intrinsically metallic ladder-type polymers (Supplementary Material)

Simon Pesant, Guillaume Dumont, Sébastien Langevin et Michel Côté*
Département de physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 Canada

*michel.cote@umontreal.ca

5.2 Polymers and oligomers optimized geometries

We report the optimized geometries of all the polymers for both exchange-correlation B3LYP and LDA functionals. As shown in figure 5.6, for the non-metallic polymers there is no significant difference between the B3LYP and LDA structures. However, this does not hold for **LPPyB** and **LPTB**, the optimized structure of these polymers. Despite this fact, the geometry alone cannot explain the difference between the band structures. Indeed for the **LPPyB**, calculating the band structure with the LDA (B3LYP) but using the B3LYP (LDA) optimized geometry leads to a metallic (insulating) behavior. More precisely, the LDA (B3LYP) gives band gaps of -0.28 and -0.13 (0.18 and 0.66) eV when using the LDA and B3LYP optimized structures respectively. It is also worth noting that the atomic structure optimization procedure with the B3LYP functional led to two different ground state geometries for the **LPPyB** with the same total energies¹. Each of them corresponding to indirect band gaps of 0.66 eV (A) and 0.29 eV (B), the latter being closer to the LDA structure than the former. Both structures are shown in figure 5.6, where structure B is indicated by distances between parentheses.

Since the optimized structures of the **LPPyB**-based oligomers were closer to structure A, we conclude that this is the correct one and that structure B is artificial

¹The total energy difference was of 0.7 meV which is much lower than the convergence criterion of 27.2 meV per atom in the unit cell.

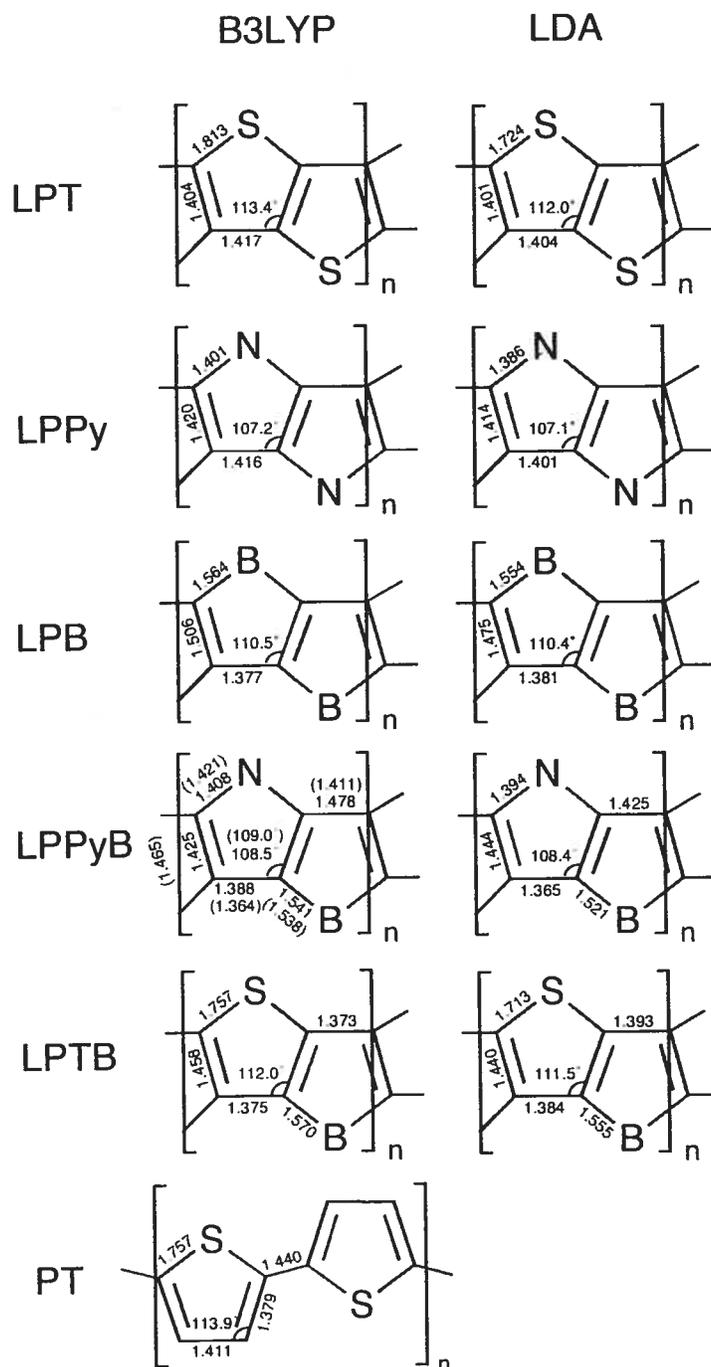


Figure 5.6: Optimized unit cells of all polymers for the B3LYP and LDA functionals. For LPPyB, the bond lengths between parentheses correspond to structure B ($E_g = 0.29$ eV) and the others to structure A ($E_g = 0.66$ eV).

and comes from the fact that the polymer is constrained to remain straight as opposed to the correct geometry of the oligomers which is curved.

The 10 units **LPTB**-oligomer was found to have a triplet ground state instead of a singlet suggesting that longer oligomers and the polymer would have magnetic properties. Indeed, performing structure optimization at the UB3LYP/6-311G(d,p) level of theory and imposing a triplet state led to a geometry having a total energy 0.245 eV lower than the singlet state. We performed the same calculations on **LPTB**- and **LPPyB**-pentamers and found their ground state to be singlets with the triplet state lying 0.117 and 0.198 eV above the singlet. These calculations showed acceptable level of spin contamination; the value of the total spin operator was $S^2/\hbar^2 = 2.18$, 2.09 and 2.06 for the **LPTB**-10-mer, **LPTB**-5-mer and **LPPyB**-5-mer respectively.

5.3 Bader Charge Analysis

In order to have a better understanding of the electronic properties of the **LP-PyB** polymer, the static charge of each atom in the unit cell has been calculated and the results are summarized in the Table 5.2. These values were obtained using Bader charge density analysis [103]. The Bader charges show that the N-H group contains more electrons compared to the B-H group which is expected considering the electronegativity of the atoms involved. Despite this fact, the numbers indicate that the boron atom shares more of its charge with its surrounding carbon atoms than the nitrogen atom gains from its neighbor carbon atoms, which results in a net negative charge on the carbon backbone of the structure of approximately 0.6 electron spread over the four carbon atoms in the unit cell.

The symmetry breaking in the charge density between the boron and nitrogen groups has a direct effect on the band structure. A closer look at the band structure of the **LPPyB** reveals that at the frontier of the Brillouin zone, the degeneracy found between the LUMO and LUMO+1 for the **LPB** and HOMO and HOMO-1 for the **LPPy**, where the charge density is totally symmetric has been lifted for the 13th and

the 14th bands of the mixed polymer LPPyB. This splitting between these bands at the X-point can be explained in terms of the electronegativities of the unit cell's atoms. The nitrogen atom has an electronegativity of 3.0 while it is 2.0 for the boron atom. That creates an asymmetry in the charge density of the polymer. To further minimize the splitting, the variation of electronegativity between the two groups (N-H and B-H) could be reduced by functionalizing the nitrogen or the boron atoms. These added groups could also help with the solubility of this polymer.

Atom Type	Bader Charge (e)
B	3.40
N	7.60
C(linked to the B atom)	6.57
C(linked to the N atom)	5.73
H(linked to the B atom)	1.50
H(linked to the N atom)	0.90

Table 5.2: Bader charges for the LPPyB unit cell atoms.

5.4 Work Functions

To further investigate the stability of these new polymers, their ionization energies, i.e. their work functions, are calculated with different basis sets and functional. These values, shown in the Table 5.3, are estimated by considering the binding energy of the last occupied state. This method is known to underestimate the real value but the trend between different systems should be respected. The low value of LPPy explains that NFE states are observed for this system. This value can be further compared to computed values for known polymers. For poly(p-phenylene) (PPP) and poly(p-phenylenevinylene) (PPV), two polymers widely used in electronic devices, the calculated ionization potentials are 5.0 eV and 4.63 eV respectively, using the plane-wave basis set. With the gaussian basis, the value for PPP is calculated at 4.83 eV. Finally, these results indicate that the LPPy is most likely unstable and will react readily whereas the LPPyB and LPTB should be more

	B3LYP	LDA
LPTB	4.63	4.35 (—)
LPPyB	3.25	3.16 (3.74)
LPPy	—	— (1.80)
PPP	5.32	4.83 (5.00)
PPV	—	— (4.63)
LPT	5.02	4.52 (3.4)
PT	4.84	4.34 (—)

Table 5.3: Calculated Ionization Potentials with B3LYP and LDA calculated with gaussian basis set. Values within parentheses were calculated with a plane-wave basis set.

reactive than **PPP** and **PPV** but it are still stable. The discrepancy between the value obtained with the different basis-sets can be explained by the fact that the gaussian is a localized basis set whereas plane-wave basis set completely fills the space. Also, the code used to calculate the band structure with the plane-waves construct a 3 dimensional matrix of polymeric chain instead of the 1 dimensional one in the other program. Consequently, the description of the vacuum is different between the two approach and can account for the difference in the results of the ionization energy.

5.5 Details of the GW calculations

The GW results shown in the article were obtained using the following parameters. The LDA part of the calculation was done using an energy cut-off of 25 Ha for the plane-wave basis set. A cut-off energy of 8 Ha was then used for the planewave set which represents the wavefunctions that generate the independent-particle susceptibility $\chi_{KS}^{(0)}$, the dielectric matrix ϵ , and its inverse. In addition, a cut-off energy of 8 Ha was used for the planewave set that generates the exchange part of the self-energy operator and for the independent-particle susceptibility $\chi_{KS}^{(0)}$, and the self-energy Σ . Also, 120 LDA bands were used towards constructing a complete basis set from the LDA wavefunctions as well as a k-point grid of 10x4x4.

We also did calculations in which we applied a scissor operator to the LDA band structure, to force an insulating behaviour in the calculation of the dielectric matrix. In this case too, the GW corrections were observed to increase the HOMO-LUMO overlap.

CONCLUSION

Dans ce mémoire, j'ai tenté de présenter le plus clairement possible les résultats des différentes études auxquelles j'ai participées durant mes études de maîtrise. J'ai décidé de précéder ces résultats d'une courte introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité et des définitions des différents concepts qui sont d'usage courant dans le reste du mémoire. Cette section a été écrite dans l'esprit où elle pourrait éventuellement servir d'ouvrage d'introduction à de nouveaux étudiants gradués.

Ces études, présentées ici sous forme d'article, ont toutes à l'origine la même base : la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette théorie rend possible le calcul de propriétés de matériaux de façon *ab initio* et ceci grâce à des approximations bien choisies. Toutefois, dans certains cas ces approximations deviennent inadéquates et les résultats obtenus doivent être observés avec beaucoup de prudence. Dans le cadre de mes travaux de maîtrise, j'ai, dans différents contextes, exploré les limites de cette théorie pour en conclure qu'il existe, dans certains cas, plusieurs façons de contourner différents problèmes que ces limites engendrent et dans d'autres cas, un développement de meilleures approximations est requis. Toutes les études auxquelles j'ai collaborées portaient sur les propriétés optiques de différents matériaux qui sont coeur du développement de la technologie présentement. Malgré le caractère théorique de toutes ces études, elles ont toutes été faites en gardant à l'esprit qu'elles devaient aussi servir aux expérimentateurs afin d'orienter leurs travaux.

Dans un premier temps, j'ai étudié les propriétés d'un alliage très prometteur le GaAsN, i.e. du GaAs dans lequel une concentration donnée d'azote est substituée à l'arsenic. Cette étude est un exemple typique de la sous-estimation de la largeur de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs par la DFT. En effet, cette propriété est déjà grandement sous-estimée dans le GaAs et comme l'incorporation d'azote dans ce dernier induit une réduction dramatique du gap, certains calculs prédisent que le GaAsN est un métal. Toutefois, la sous-estimation du gap dans le

GaAs se traduit par un décalage rigide des bandes de conduction. Donc, une façon simple de remédier à ce problème est de modifier le pseudopotentiel pour qu'il provoque un décalage des bandes vers des énergies plus hautes afin qu'elles représentent bien les mesures expérimentales. Une telle procédure m'a permis d'étudier les propriétés optiques du GaAsN à des concentrations d'azote qu'il est envisageable de traiter avec la DFT. Pour en revenir au GaAsN lui-même, ce matériau est très intéressant parce qu'il représente un bon candidat pour la création de laser adapté à la transmission d'information par fibre optique. Il se trouve qu'il est possible d'utiliser ce matériau avec des miroirs de Bragg fait de GaAs et d'AlGaAs en raison de leur paramètres de maille similaires. Aussi, en variant la concentration d'azote il est possible d'ajuster la largeur de la bande interdite aux valeurs d'intérêt. Par contre, dans un échantillon réel, plus la concentration d'azote est élevée, moins les propriétés d'émission sont bonnes. Ceci devient donc un facteur très contraignant pour la fabrication de lasers efficaces. Dans mes travaux sur ce matériau, j'ai étudié une des causes possibles de la détérioration de ses propriétés optiques. En effet, selon les calculs présentés précédemment, à une même concentration il est possible d'obtenir différentes largeurs de bande interdite selon l'orientation relative des substituants d'azote, suggérant que l'interaction entre ces derniers est hautement anisotropique. Mes calculs nous ont permis de confirmer cette hypothèse et de déterminer la direction cristalline selon laquelle l'interaction est la plus forte. Aussi, ces travaux ont permis de conclure que plus l'interaction est forte plus le gap diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration d'azote. En se basant sur ces observations, on peut conclure que les puits quantiques de GaAsN qui entrent dans la fabrication de lasers bénéficieraient grandement d'une étude de leurs propriétés optiques en fonction de leur géométrie. C'est, entre autres, ce à quoi je me suis attardé pendant ma maîtrise. Étant donné que les puits quantiques sont habituellement construits selon la direction $\langle 100 \rangle$, de sorte que la direction de plus forte interaction entre atomes d'azote n'est pas favorisée, à l'aide de calculs DFT j'ai suggéré qu'il serait plus efficace de fabriquer les puits quantiques dans la direction $\langle 111 \rangle$. Ces travaux avaient donc pour but, non seulement d'expliquer

un phénomène mal compris jusqu'ici, mais aussi d'inciter les expérimentateurs à modifier leur façon de procéder. On pourrait dire que ceci a porté fruit, car des collaborateurs de mon directeur de maîtrise travaillent présentement à matérialiser ces observations. Une telle étude m'a permis de constater que les théoriciens et expérimentateurs ont tout intérêt à travailler ensemble plutôt que chacun de leur côté. Enfin, je crois que cette étude met en évidence que des changements à l'échelle nanométrique, qui peuvent apparaître anodins à l'échelle macroscopique, peuvent avoir un très grand impact sur les phénomènes observés, justifiant l'engouement récent pour tout ce qui entoure la nanotechnologie.

Le second sujet de mes travaux était le plus théorique des trois. Il constitue en quelque sorte une étude comparative des différentes approximations à l'énergie d'échange et corrélation en DFT. Celles-ci sont définies par une fonctionnelle de la densité seulement ou une fonctionnelle de la densité et des fonctions d'ondes incluant un terme d'échange additionnel connue sous le nom de fonctionnelle hybride. Mes travaux indiquent que certaines propriétés des matériaux dépendent fortement de l'approximation choisie et l'étude des propriétés électroniques des nanotubes de carbone en constitue un très bon exemple. Les nanotubes, décrits par plusieurs scientifiques comme les matériaux du futur, ont plusieurs propriétés exceptionnelles. Parmi celles-ci, on retrouve la possibilité qu'ils soient conducteurs ou isolants tout dépendant de leur géométrie. Leurs différentes propriétés ainsi que leur caractère quasi-unidimensionnel rendent leur étude très particulière. Pour ma part, j'ai étudié l'effet de l'introduction d'un terme supplémentaire d'échange dans la fonctionnelle d'échange-corrélation sur la géométrie des tubes. J'ai constaté que selon l'approximation choisie, les tubes étaient parfois symétriques et donc conducteurs, mais pouvaient aussi présenter une déformation de Peierls et donc faire partie des semi-conducteurs. Comme les nanotubes sont des matériaux relativement récents il n'est pas clair qu'une approximation ou l'autre soit mieux adaptée à décrire leur propriétés réelles. D'un côté, il est bien connu que les matériaux uni-dimensionnels constitués de carbone comme les polymères sont souvent sujet aux déformations de Peierls et nécessitent l'introduction d'un terme d'échange additionnel pour bien

décrire leur propriétés. Par contre, l'approximation Hartree-Fock, d'où provient le terme d'échange supplémentaire, s'avère souvent inadéquate pour les systèmes métalliques. Ainsi, comme la présente étude explore les propriétés des nanotubes à la limite de la transition d'un état conducteur vers un état isolant, les résultats d'une méthode ou l'autre ne peuvent être considérés comme définitifs. Mes travaux avaient donc pour but de souligner ce désaccord entre les différentes méthodes et ainsi de présenter la possibilité que certains nanotubes n'auraient pas un état fondamental métallique, tel qu'il est communément accepté dans la communauté scientifique présentement. Aussi, ceci montre un besoin pour une étude plus approfondie de l'applicabilité des fonctionnelles existantes aux systèmes à dimensionnalité réduite.

Finalement, le dernier sujet abordé dans ce mémoire emprunte aux deux précédents. En premier lieu, il s'agit d'une étude sur des matériaux qui n'ont pas encore été synthétisés à ce jour, et qui a donc comme motivation d'attirer l'attention des expérimentateurs sur leurs propriétés potentielles. Aussi, comme ces matériaux sont des polymères, cette étude est dans le même ordre d'idées que la précédente au sens où elle étudie les propriétés de systèmes unidimensionnels à l'aide de différentes approximations. Dans ces travaux, nous avons tenté de faire le design de polymères intrinsèquement métalliques, chose qui n'a pas encore été accomplie à ce jour. Encore une fois, il existe un désaccord entre les différentes approximations à l'énergie d'échange et de corrélation, les fonctionnelles de la densité seulement prédisent que les polymères seraient métalliques tandis que les hybrides les classent dans la famille des semi-conducteurs. Les méthodes *GW* ainsi que la TDDFT ne peuvent résoudre la question en raison de limitations qui leur sont propres. Dans l'approximation *GW* le système est chargé, ce qui cause des problèmes pour des systèmes unidimensionnels comme les polymères où il y a interaction avec leurs images périodiques. Tandis que la TDDFT n'est adéquate que pour les systèmes de petites tailles comme les molécules et ne peut être directement utilisée pour les systèmes étendus. Ceci confirme donc la nécessité d'une fonctionnelle capable de traiter les systèmes unidimensionnels.

Mes travaux de maîtrise m'ont permis de développer un esprit critique face

aux différentes facettes du calcul des propriétés électroniques des matériaux. Lorsqu'on fait une étude de ce type ou qu'on consulte les résultats d'une autre étude, il faut déterminer si la méthode est applicable au problème en considération, si d'autres méthodes seraient mieux appropriées ou si les résultats et conclusions qui y sont faites sont discutables. En terminant, je remarquerais que toutes ces études montrent qu'il y a encore place à amélioration pour les techniques de calculs des propriétés des matériaux et que ce n'est pas un travail trivial.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. HOHENBERG et W. KOHN : *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [2] R. M. MARTIN : *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [3] W. KOHN et L. J. SHAM : *Phys. Rev. A*, 140:1133, 1965.
- [4] D.M. CEPERLEY et B.J. ALDER : *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.
- [5] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF : *Phys. Rev. Lett.*, 78:1396, 1997.
- [6] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF : *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996. The PBE1PBE functional corresponds to the case $x = 0.25$.
- [7] A. D. BECKE : *Phys. Rev. A*, 38:3098, 1988.
- [8] C. LEE, W. YANG et R. G. PARR : *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [9] A. D. BECKE : *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [10] P.J. STEPHENS, F.J. DEVLIN, C.F. CHABALOWSKI et M.J. FRISCH : *J. Chem. Phys.*, 98:11623, 1994.
- [11] N. W. ASHCROFT et N. D. MERMIN : *Solid State Physics*. Thompson Learning, 1976.
- [12] P. BOULANGER : *Calcul des propriétés électroniques de polymères à base de métallocènes, de polymères pontés et du C60*. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2006.
- [13] C. HARTWIGSEN, S. GOEDECKER et J. HUTTER : *Phys. Rev. B*, 58:3641, 1998.

- [14] A. M. RAPPE, K. M. RABE, E. KAXIRAS et J. D. JOANNOPOULOS : *Phys. Rev. B*, 41(2):1227, 1990.
- [15] W. J. HEHRE, L. RADOM, P. v.R. SCHLEYER et J. A. POPLE : *Ab initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, 1986.
- [16] J. S. HARRIS JR. : *Semicond. Sci. Technol.*, 17:880, 2002.
- [17] O. MADELUNG : *Semiconductors : Data Handbook*. Springer-Verlag, 2003.
- [18] W. et al. SHAN : *Phys. Rev. Lett.*, 82(6):1221, 1999.
- [19] D. J. WOLFORD, J. A. BRADLEY, K. FRY et J. THOMPSON : *Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors*. Springer, 1984.
- [20] G. BENTOUMI, V. TIMOCHEVSKII, N. MADINI, M. CÔTÉ, R. LEONELLI, J.-N. BEAUDRY, P. DESJARDINS et R. A. MASUT : *Phys Rev. B*, 70:035315, 2007.
- [21] A. JENICHEN et C. ENGLER : *Phys. Status Solidi B*, (8):1883–1895, 2004.
- [22] N. TIT : *J. Phys. D*, 39:2514–2521, 2006.
- [23] P. R. C. KENT et A. ZUNGER : Theory of electronic structure evolution in gaasn and gapn alloys. *Phys Rev. B*, 64:115208, 2001. and references contained therein.
- [24] I. VRUGAFTMAN et J. R. MEYER : *Appl. Phys. Lett.*, 94:3675, 2003.
- [25] P. J. KLAR, H. GR'UNING, U. HEIMBRODT, J. KOCH, W. STOLTZ, P.M.A VICENTE et J. CAMASSEL : *Appl. Phys. Lett.*, 76:3439, 2000.
- [26] J. TOIVONEN, T. HAKKARAINEN, M. SOPANEN et H. LISPANEN : *J. Cryst. Growth*, 221:456, 2000.

- [27] P. R. C. KENT et A. ZUNGER : Nitrogen pairs, triplets, and clusters in gaas and gap. *Appl. Phys. Lett.*, 79(15):2339, 2001.
- [28] A. AL-YACOUB et L. BELLAICHE : Quantum mechanical effects in (ga,in)(as,n) alloys. *Phys. Rev. B*, 62(16):10847–10851, 2000.
- [29] T. MATTILA, Su-Huai WEI et Alex ZUNGER : Localization and anticrossing of electron levels in gaas_{1-x}inx alloys. *Phys. Rev. B*, 60(16):11245, 1999.
- [30] E. D. JONES, N. A. MODINE, A. A. ALLERMAN, S. R. KURTZ, A. F. WRIGHT, S. T. TOZER et X. WEI : Band structure of ingaasn alloys and effects of pressure. *Phys. Rev. B*, 60(7):4430, 1999.
- [31] N. GONZALEZ SZWACKI et P. BOGUSLAWSKI : Gaas :n vs gaas :b alloys : Symmetry-induced effects. *Phys. Rev. B*, 64:161201, 2001.
- [32] I. GORCZYCA, C. SKIERBISZEWSKI, T. SUSKI, N. E. CHRISTENSEN et A. SVANE : Pressure and composition dependence of the electronic structure of gaasn. *Phys. Rev. B*, 66:081106, 2002.
- [33] Li-Wang WANG : Large-scale local-density-approximation band gap-corrected gaasn calculations. *Appl. Phys. Lett.*, 78(11):1565, 2001.
- [34] X. GONZE, J.-M. BEUKEN, R. CARACAS, F. DETRAUX, M. FUCHS, G.-M. RIGNANESE, L. SINDIC, M. VERSTRAETE, G. ZERAH, F. JOLLET et *et al.* : *Comput. Mater. Sci.*, 25:478, 2002.
- [35] See supplementary material.
- [36] J. WU, W. SHAN, W. WALUKIEWICZ, K. M. YU, J. W. AGER III, E. E. HALLER, H. P. XIN et C. W. TU : *Phys Rev. B*, 64:085320, 2001.
- [37] E. P. O'REILLY, A. LINDSAY et S. FAHY : *J. Phys. : Condens. Matter*, 16:S3257, 2004.
- [38] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotubes>.

- [39] Rudolf E. PEIERLS : *More Surprises in Theoretical Physics*. Princeton University Press, 1991.
- [40] D. CONNÉTABLE, G.-M. RIGANESE, J.-C. CHARLIER et X. BLASE : *Phys. Rev. Lett.*, 94:015503, 2005.
- [41] K.-P. BOHNEN, R. HEID, H. J. LIU et Chan C. T. : *Phys. Rev. Lett.*, 93: 245501, 2004.
- [42] J. W. MINTMIRE et C. T. WHITE : *Phys. Rev. B*, 35(8):4180, 1987.
- [43] W. P. SU, J. R. SCHRIEFFER et A. J. HEEGER : *Phys. Rev. Lett.*, 42:1698, 1979.
- [44] W. P. SU, J. R. SCHRIEFFER et A. J. HEEGER : *Phys. Rev. B*, 22:2099, 1980.
- [45] G. KÖNIG et G. STOLLHOFF : *Phys. Rev. Lett.*, 65(10):1239, 1990.
- [46] S. IJIMA et T. ICHIHASHI : *Nature*, 363(603-605), 1993.
- [47] D. S. BETHUNE, C. H. KIANG, M. S. DEVRIES, G. GORMAN, R. SAVOY, J. VASZQUEZ et R. BEYERS : *Nature*, 363(605-607), 1993.
- [48] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS et P. AVOURIS : *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure Properties and Applications*. Springer-Verlag, 2001.
- [49] J. PALOHEIMO et J. von BOEHM : *Phys. Rev. B*, 46(7):4304, 1992.
- [50] C. R. FINCHER, A. J. CHEN, Jr. C.-E., A. G. MACDIARMID et J. B. HASTINGS : *Phys. Rev. Lett.*, 48(2):100, 1982.
- [51] C. S. YANNONI et T. C. CLARKE : *Phys. Rev. Lett.*, 51:1191, 1983.
- [52] H. KAHLERT, O. LEITNER et G. LEISING : *Syn. Met.*, 17:467, 1987.
- [53] Q. ZHU et J. E. FISHER : *Solid State Commun.*, 83:179, 1992.

- [54] S. D. PHILLIPS, R. WORLAND, G. YU, T. HAGLER, R. FREEDMAN, Y. CAO, V. YOON, J. CHIANG, W. C. WALKER et A. J. HEEGER : *Phys. Rev. B*, 40:9751, 1989.
- [55] H. ECKARDT : *J. Chem. Phys.*, 79:2085, 1983.
- [56] S. SUHAI : *Phys. Rev. B*, 51(23):16553, 1995.
- [57] C. H. CHOI, M. KERTESZ et A. KARPFEN : *J. Chem. Phys.*, 107(17):6712, 1997.
- [58] C. H. CHOI et M. KERTESZ : *J. Chem. Phys.*, 108(16):6681, 1998.
- [59] J. ASHKENAZI, W. E. PICKETT, H. KRAKAUER, C. S. WANG, B. M. KLEIN et S. R. CHUBB : *Phys. Rev. Lett.*, 62(17):2016, 1989.
- [60] C. HO, M. KERTESZ et A. KARPFEN : *J. Chem. Phys.*, 107(17):6712, 1997.
- [61] V. BARONE, J. E. PERALTA, M. WERT, J. HEYD et G. E. SCUSERIA : *Nano Lett.*, 5(8):1621–1624, 2005.
- [62] V. BARONE, J. E. PERALTA et G. E. SCUSERIA : *Nano Lett.*, 5(9):1830–1833, 2005.
- [63] J. W. MINTMIRE, B. I. DUNLAP et C. T. WHITE : *Phys. Rev. Lett.*, 68(5):631, 1992.
- [64] S. PISCANEC, M. LAZZERI, J. ROBERTSON, A. FERRARI et F. MAURI : *arXiv :cond-mat*, v1(0611693), 2006.
- [65] M. P. LÓPEZ SANCHO, M. C. MUÑOZ et Chico L. : *Phys. Rev. B*, 63:165419, 2001.
- [66] J. CIOSŁOWSKI, N. RAO et D. MONCRIEFF : *J. Am. Chem. Soc.*, 124(28): 8485–8489, 2002.
- [67] V. BARONE et G. E. SCUSERIA : *J. Chem. Phys.*, 121(21):10376, 2004.

- [68] M. J. *et al* FRISCH : Gaussian development version, Revision E.05. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2006.
- [69] J. HEYD, G. E. SCUSERIA et M. ERNZERHOF : *J. Chem. Phys.*, 118(18):8207, 2003.
- [70] Yoshiaki Tsukahara KENICHI OYAIZU, Tomokazu Iwasaki et Eishun TSUCHIDA : *Macromolecules*, 37:1257, 2004.
- [71] C. A. PINKHAM et S. C. WAIT : *J. Mol. Spectrosc.*, 27:326, 1968.
- [72] S. YAMAGUCHI, T. SHIRASAKA, S. AKIYAMA et K. TAMAO : *J. Am. Chem. Phys.*, 124:8816, 2002.
- [73] R. KÖSTER, G. BENEDIKT, W. FENZL et K. REINERT : *Liebigs Ann. Chem.*, 702:197, 1967.
- [74] Z.-L. CAI, K. SENDT et J. R. REIMERS : *J. Chem. Phys.*, 117(12):5543, 2002.
- [75] R. H. FRIEND, R. W. GYMER, A. B. HOLMES, J. H. BURROUGHES, R. N. MARKS, C. TALIANI, D. D. C. BRADLEY, D. A. DOS SANTOS, J. L. BREDAS, M. LOGDLUND et W. R. SALANECK : *Nature*, 397(6715):121, 1999.
- [76] J. OUYANG, C.-W. CHU, F.-C. CHEN, Q. XU et Y. YANG : *Advanced Functional Materials*, 15:203, 2005.
- [77] H. A. AL ATTAR, A. P. MONKMAN, M. TAVASLI, S. BETTINGTON et M. R. BRYCE : *Applied Physics Letters*, 86:121101, 2005.
- [78] K. LEE, S. CHO, S. H. PARK, A. J. HEEGER, C. W. LEE et S. H. LEE : *Nature*, 441(7089):65, 2006.
- [79] R.H. BREDAS, J.L. : *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition*, 21(6):475, 1983.
- [80] U. SCHERF et K. MULLEN : *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 12(8):489, 1991.

- [81] P. PRINS, F. C. GROZEMA, J. M. SCHINS, S. PATIL, U. SCHERF et L. D. A. SIEBBELES : *Phys. Rev. Lett.*, 96(14):146601, 2006.
- [82] Hisashi TANAKA, Yoshinori OKANO, Hayao KOBAYASHI, Wakako SUZUKI et Akiko KOBAYASHI : *Science*, 291:285, 2001.
- [83] We used the Teter-Pade parametrization of the LDA functional which reproduces the Ceperley-Alder data. The pseudopotentials were generated with the Trouiller-Martins scheme. Numerical convergence tests on the total energy with a requirement of a precision of 1 mHa/atom was reached for a number of plane-waves in the basis-set corresponding to an energy cutoff of 35 Ha and a sampling of the Brillouin zone using 8 k -points in the case of semiconducting polymers and up to 20 k -points in the case of metallic polymers.
- [84] A.D. BECKE : *J. Chem. Phys.*, 98:5648–5652, 1993.
- [85] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, J. A. MONTGOMERY, Jr., T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL, S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG,

- C. GONZALEZ et J. A. POPLE : Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [86] We used the 6-311G** basis set for all calculations if not otherwise stated. Polymers Brillouin zones were sampled with over 100 k -points.
- [87] L HEDIN et S LUNDQVIST : *Solid State Physics*, 23:1, 1969.
- [88] F ARYASETIAWAN et O GUNNARSSON : *Reports on Progress in Physics*, 61:237, 1998.
- [89] M. J. FRISCH et *et al.* : Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [90] The distance of the periodic images which are inherent of the implementation used has also been optimized to ensure that the interactions between these images do not affect the properties studied.
- [91] E. R. MARGINE et V. H. CRESPI : *Phys. Rev. Lett.*, 96(19):196803, 2006.
- [92] S. PESANT, P. BOULANGER, M. CÔTÉ et M. ERNZERHOF : *Ab initio* study of ladder-type polymers : Polythiophene and polypyrrole. *A paraoître*, 2007.
- [93] S. S. ZADE et M. BENDIKOV : *Org. Lett.*, 8(23):5243, 2006.
- [94] J. MUSCAT, A. WANDER et N. M. HARRISON : *Chem. Phys. Lett.*, 342:397, 2001.
- [95] M. SOLA, J. MESTRES, R. CARBO et M. DURAN : *J. Chem. Phys.*, 104(2):636, 1996.
- [96] For the **LLPyB**-based oligomers the we used the 6-311G basis set, since no significant change of the excitation energies was observed with the 6-311G** for $n = 1, 2, 3$ and 5.
- [97] The number of rings is $2n$.

- [98] Seixas de MELO, L. M. SILVA, L. G. ARNAUT et R. S. BECKER : *J. Chem. Phys.*, 111(12):5247, 1999.
- [99] J. CORNIL, D. BELJONNE et J. L. BRÉDAS : *J. Chem. Phys.*, 103:834, 1995.
- [100] J. CORNIL, D. BELJONNE et J. L. BRÉDAS : *J. Chem. Phys.*, 103:842, 1995.
- [101] E. ZOJER, J. CORNIL, G. LEISING et J. L. BRÉDAS : *Phys. Rev. B*, 59:7957, 1999.
- [102] M. C. dos SANTOS : *Phys. Rev. B*, 74:045426, 2006.
- [103] R. F. W. BADER : *Atoms in molecules - a quantum theory. Oxford University Press*, 1990. In order to get satisfying results, the charge density was calculated with an energy cut-off of 50 Ha in order to obtain a density with high resolution in real space.