



HAL
open science

Théorie du blocage de Coulomb appliquée aux nanostructures semi-conductrices : modélisation des dispositifs à nanocristaux de silicium

Johann Sée

► **To cite this version:**

Johann Sée. Théorie du blocage de Coulomb appliquée aux nanostructures semi-conductrices : modélisation des dispositifs à nanocristaux de silicium. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT: . tel-00004143v2

HAL Id: tel-00004143

<https://theses.hal.science/tel-00004143v2>

Submitted on 5 Feb 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° D'ORDRE : 7446

**UNIVERSITÉ PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THÈSE

présentée et soutenue publiquement

Pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ORSAY**

par

JOHANN SÉE

**THÉORIE DU BLOCAGE DE COULOMB
APPLIQUÉE AUX NANOSTRUCTURES SEMI-CONDUCTRICES :
MODÉLISATION DES DISPOSITIFS À NANOCRISTAUX DE SILICIUM**

Soutenue le 16 Décembre 2003 devant la commission d'examen

Président : PATRICE HESTO

Rapporteurs : CHRISTOPHE DELERUE
ABDELKADER SOUIFI

Examineurs : JEAN-LUC AUTRAN
JACQUES GAUTIER

Directeur de thèse : PHILIPPE DOLLFUS

Théorie du blocage de Coulomb appliquée aux nanostructures semi-conductrices : modélisation des dispositifs à nanocristaux de silicium





Table des matières

Notations	11
Introduction	13
I De la micro-électronique classique à la nano-électronique quantique : le blocage de Coulomb	17
Chap. 1 Transistor MOS : chronique d'une mort annoncée?	19
I La fulgurante ascension de la technologie CMOS	19
I-A Bref historique	19
I-B Principe de fonctionnement des MOSFET	21
I-C La technologie CMOS	25
II Les limites actuelles de la miniaturisation	27
II-A La course à la miniaturisation	27
II-B Les nouveaux problèmes liés aux nanomOS	31
II-C Le cas des mémoires FLASH	34
II-D Énergie, facture EDF et... entropie	35
III Les alternatives possibles	38
III-A MOSFET non conventionnels	38
III-B Composants alternatifs	42
Chap. 2 Blocage de Coulomb : origine et théorie	47
I Condensateurs, charges électriques et ... blocage de Coulomb	47
I-A Charges et condensateurs	47
I-B Caractère quantique de la charge : condensateur quantique	48
I-C Effet de la température et taille des dispositifs	51
II Blocage de Coulomb dans une structure MIMIM	52
II-A Description phénoménologique	52
II-B Modélisation électrique : comportement statique	55
II-C Modélisation électrique : comportement dynamique	60
III Les limites d'utilisation du modèle	64
III-A Blocage de Coulomb et température	64
III-B Blocage de Coulomb et charges parasites	66
III-C Quantification des niveaux énergétiques	68
III-D Courants de fuite : Cotunneling	69
III-E Paramètres du modèle	70
IV Une première application : le transistor à un électron	72

IV-A	The name of the game	72
IV-B	Principe de fonctionnement	73
IV-C	Mise en équation	75
V	Conclusion	80
Chap. 3	Blocage de Coulomb : un état de l'art	81
I	Blocage de Coulomb et MOSFET	81
II	Blocage de Coulomb dans les dispositifs métalliques	82
II-A	Le transistor à un électron	82
III	Blocage de Coulomb dans les dispositifs sur silicium	86
III-A	Transistor à un électron : méthode lithographique	86
III-B	Réalisation de nanocristaux de silicium	86
III-C	Transistor à nanocristaux de silicium	88
III-D	Application aux cellules mémoire	90
IV	D'autres voies vers le blocage de Coulomb	94
V	Pour aller plus loin...	95
V-A	Circuits logiques à SET	95
V-B	Une autre application : des électromètres de pointe	97
II	Structure électronique des boîtes quantiques en silicium	99
Chap. 4	Résolution de l'équation de Schrödinger de systèmes polyélectroniques	101
I	Position du problème	101
I-A	Introduction	101
I-B	Les différentes approximations possibles	102
II	Méthode de Hartree	103
II-A	Approximation de Hartree	103
II-B	Énergie totale du système	105
II-C	Prise en compte des niveaux dégénérés	106
II-D	Les limites de la méthode	107
II-E	Un aperçu de la méthode de Hartree-Fock	108
III	Théorie de la fonctionnelle de la densité	109
III-A	Introduction et définitions	109
III-B	Le théorème d'Hohenberg & Kohn et ses conséquences	110
III-C	Approximation de la densité locale	113
III-D	Énergie totale du système	114
IV	Approximation du champ central	115
IV-A	Principe	115
IV-B	Application	116
Chap. 5	Application : structure électronique de boîtes quantiques en silicium	119
I	Modélisation des boîtes quantiques en silicium	119
I-A	Cadre d'étude	119
I-B	Modèle des boîtes quantiques en silicium	121
II	Résolution des équations de Schrödinger et de Poisson	122
II-A	Résolution de l'équation de Schrödinger	122
II-B	Résolution de l'équation de Poisson	124

II-C	Résolution des équations couplées de Schrödinger et de Poisson	126
III	Structure électronique et capacité quantique des boîtes quantiques en silicium	128
III-A	Énergie totale	128
III-B	Exploitation : potentiel chimique et capacité quantique	128
III-C	Comparaison entre le modèle de Hartree celui de la fonctionnelle de la densité	131
IV	Résolution 3D : boîtes quantiques de forme quelconque	133
IV-A	Introduction et méthode de résolution	133
IV-B	Résultats	134
V	Conclusion	134
Chap. 6 Structure électronique de boîtes quantiques polarisées : extension du modèle 1D		137
I	Introduction, position du problème	137
I-A	Introduction	137
I-B	Résolution de l'équation de Schrödinger 3D	138
I-C	Approximation linéaire du potentiel de polarisation	142
II	À la recherche d'un modèle : théorie des perturbations	147
II-A	De l'échec d'un modèle grossier	147
II-B	Théorie des perturbations stationnaires	149
II-C	Résultats	152
III	Décomposition sur la base des états propres de \mathcal{H}_0	153
III-A	Principe	153
III-B	Résultats	155
IV	Conclusion et application	157
IV-A	Application : nombre maximum d'électrons stockés dans un point quantique	157
IV-B	Conclusion	158
Chap. 7 De l'approximation de la masse effective		159
I	Introduction	159
II	Théorie des bandes par la méthode des liaisons fortes	160
II-A	Principe général de la méthode	160
II-B	Paramètres de recouvrement	160
II-C	Application au calcul de la structure de bande	164
II-D	Modèle des liaisons fortes sur une base sp^3d^5	170
II-E	Application et principaux résultats	173
III	Théorie des liaisons fortes appliquée aux nanocristaux de silicium	174
III-A	Principe	174
III-B	Construction des nanocristaux de silicium	175
III-C	Hamiltonien du système	179
III-D	Densité d'états des nanocristaux	182
IV	De la validité de l'approximation de la masse effective	185
IV-A	Calcul des niveaux d'énergie dans le cadre de la masse effective	185
IV-B	Comparaison entre les deux approches	186
V	Approximation de la masse effective isotrope moyenne	187
V-A	Position du problème	187

V-B	Validité de l'approximation	187
III	Étude du transport dans le cadre du blocage de Coulomb	191
Chap. 8	Théorie de l'hamiltonien de transfert tunnel	193
I	Le modèle de l'hamiltonien de transfert	193
I-A	Introduction	193
I-B	Première approche de l'hamiltonien de transfert	194
I-C	Position du problème	196
II	Théorie de l'hamiltonien tunnel	197
II-A	Décomposition de l'hamiltonien global	197
II-B	Perturbations dépendant du temps	200
II-C	Calcul de $T_{\vec{k}_G \vec{k}_D}^{\pm}$	203
II-D	Symétrie, continuums d'états et fréquence de transition	206
III	Domaine de validité de la théorie de l'hamiltonien tunnel	207
III-A	Définition du système	207
III-B	Solution exacte du problème	208
III-C	Méthode de l'hamiltonien tunnel	209
III-D	Comparaison entre les deux méthodes	212
IV	Application : courant à travers une barrière MIM	217
IV-A	Définition du système	217
IV-B	Résolution du problème par la méthode de l'hamiltonien tunnel	217
IV-C	Comparaison de la méthode de l'hamiltonien tunnel avec un calcul exact	223
Chap. 9	Application : blocage de coulomb dans les structures métalliques	229
I	Introduction	229
II	Étude des électrodes métalliques	229
II-A	Objectifs	229
II-B	Fonctions d'onde dans les électrodes	230
II-C	Densité d'états	238
II-D	Statistique de Fermi-Dirac	238
III	Fréquences de transition tunnel et blocage de Coulomb	240
III-A	Élément de matrice M	240
III-B	Fréquences de transition	241
III-C	Simplification : théorie orthodoxe	242
IV	Courant dans une structure MIMIM	244
IV-A	Position du problème	244
IV-B	Méthode de l'équation maîtresse	245
IV-C	Méthode Monte-Carlo	251
V	Application et résultats	258
V-A	Introduction et logiciel utilisé	258
V-B	Approximation de la résistance tunnel	260
V-C	Effet de la température	260
V-D	Influence des paramètres géométriques	262
V-E	Conclusion	263

Chap. 10 Blocage de coulomb dans les structures semi-conductrices	265
I Fonctions d'onde dans les différentes parties du système	266
I-A Dans la boîte quantique en silicium	266
I-B Dans les électrodes métalliques	269
II Fréquence de transition tunnel électrode/boîte quantique	271
II-A Élément de matrice M	271
II-B Fréquences de transition	272
III Application à l'étude d'une structure MISiM	273
III-A Des fréquences de transition au courant : fonctions g_{Dot} et I_{Dot}	273
III-B Application et résultats	274
III-C Conclusion	283
Conclusion et perspectives	285
Annexes	291
Ann. A Analyse numérique et compléments mathématiques	293
I Notions de fonction, d'opérateur et de fonctionnelle	293
I-A Définitions	293
I-B Dérivée d'une fonctionnelle	293
II Multiplicateurs de Lagrange	295
II-A Position du problème	295
II-B La méthode des multiplicateurs de Lagrange	295
II-C Exemple	296
III Résolution d'un problème aux valeurs propres	298
III-A La méthode QR	298
III-B La méthode d'Arnoldi à réinitialisation implicite	299
IV Formule de Green	305
Ann. B Les unités atomiques	307
I Le système d'unités atomiques	307
I-A Quelques constantes fondamentales	307
I-B Les unités atomiques	308
I-C Valeur de quelques constantes fondamentales en unités atomiques	309
II Application aux équations de Schrödinger et de Poisson	309
II-A Équation de Schrödinger	309
II-B Équation de Poisson	309
Ann. C Complément de mécanique quantique et de physique de l'état solide	311
I Principe de décomposition de l'équation de Schrödinger	311
I-A Théorème fondamental	311
I-B Application à la décomposition de la fonction d'onde	312
II Moment cinétique et harmoniques sphériques	313
II-A Moment cinétique et propriétés	313
II-B Les harmoniques sphériques	314
III Symétrie sphérique et équation de Schrödinger	316

IV	Le principe variationnel	317
IV-A	Principe variationnel	317
IV-B	Démonstration	317
V	Coefficient de transmission à travers une barrière triangulaire	319
VI	Approximation WKB d'une fonction d'onde	322
VI-A	Position du problème	322
VI-B	L'approximation WKB	322
VII	Densités d'états dans les solides	324
VII-A	Cas 1D	324
VII-B	Cas 3D avec approximation des bandes paraboliques	326
VII-C	Cas général	327
VIII	Statistique de Fermi-Dirac	331
VIII-A	Probabilité d'occupation d'un état d'énergie	331
VIII-B	Signification physique des différents paramètres	333
VIII-C	Quelques propriétés de la fonction de Fermi	334
Ann. D	Théorie de la fonctionnelle de la densité : complément	335
I	Théorème d'Hohenberg & Kohn	335
I-A	Calculs préliminaires	335
I-B	Première partie du théorème : la densité comme variable de base	336
I-C	Deuxième partie du théorème : principe variationnel	338
II	Équations de Kohn & Sham	339
III	De l'approximation locale de la densité	341
III-A	Relation entre $\mathcal{E}_{xc}[n]$ et V_{xc}	341
III-B	Interprétation qualitative	341
	Bibliographie	343
	Communications	357

Notations et constantes

CONSTANTES FONDAMENTALES

Module de la charge élémentaire de l'électron	\bar{e}	$= 1,602189 \cdot 10^{-19}$	C
Constante de Boltzmann	k_B	$= 1.38066 \cdot 10^{-23}$	J/K
Constante de Planck	h	$= 6.62618 \cdot 10^{-34}$	Js
	\hbar	$= 1.054589 \cdot 10^{-34}$	Js
	$h/2\pi$		
Masse de l'électron	$m_{\bar{e}}$	$= 9.10953 \cdot 10^{-31}$	kg
Célérité de la lumière dans le vide	c	$= 2.997925 \cdot 10^8$	m/s
Permittivité diélectrique du vide	ϵ_0	$= 8.854 \cdot 10^{-12}$	F/m
Perméabilité magnétique du vide	μ_0	$= 4\pi \cdot 10^{-7}$	H/m

PROPRIÉTÉS DU SILICIUM

Maille élémentaire du réseau	a	$= 0.543$	nm
Énergie du Gap à 300K	E_G	$= 1.12$	eV
Affinité électronique	χ_{Si}	$= 4.01$	eV
Permittivité relative	ϵ_{Si}	$= 11.9$	
Masse transverse	m_t	$= 0.19 m_{\bar{e}}$	
Masse longitudinale	m_l	$= 0.92 m_{\bar{e}}$	
Mobilité des électrons (matériau peu dopé)	μ_n	$= 0.15$	m ² /Vs
Mobilité des trous (matériau peu dopé)	μ_p	$= 0.045$	m ² /Vs

PROPRIÉTÉS DE LA SILICE

Énergie du Gap	$E_{G_{SiO_2}}$	$= 9.1$	eV
Affinité électronique	χ_{SiO_2}	$= 0.9$	eV
Permittivité relative	ϵ_{SiO_2}	$= 3.8$	
Masse des électrons	m_{SiO_2}	$= 0.5 m_{\bar{e}}$	

PROPRIÉTÉS DE QUELQUES MÉTAUX

Masse de l'électron	m	$= m_{\bar{e}}$	
Travail de sortie de l'or	ϕ_{Or}	$= 5$	eV
Hauteur du niveau de Fermi de l'or	$E_{F_{Or}}$	$= 5.5$	eV
Travail de sortie de l'aluminium	ϕ_{Al}	$= 4.1$	eV
Hauteur du niveau de Fermi de l'aluminium	$E_{F_{Al}}$	$= 11.6$	eV



Introduction

« It would appear we have reached the limits of what is possible to achieve with computer technology, although one should be careful with such statements; they tend to sound pretty silly in five years. »

JOHN VON NEUMANN, 1949

QUELS autres domaines scientifiques ou industriels que ceux de l'informatique et l'électronique peuvent se targuer d'avoir accompli autant de progrès en un si court laps de temps ? En 50 ans, de l'ENIAC aux micro-ordinateurs actuels, une même opération élémentaire est effectuée un million de fois plus rapidement, consomme 100 000 fois moins de puissance électrique, tout cela pour un prix et un poids des machines divisés par 10 000. Face à ces chiffres, les avancées réalisées dans le même temps dans des domaines tels que l'aéronautique ou l'automobile paraissent dérisoires et même si les technologies mises en œuvre dans le cadre de ces activités industrielles ne cessent de s'améliorer, leurs objectifs de développement restent limités à de simples améliorations de concepts existants (essentiellement d'ailleurs grâce à l'électronique !) alors même que les perspectives d'innovation en électronique ne semblent avoir comme frontière que notre imagination.

Aujourd'hui largement basée sur la filière silicium, avec pour figure de proue le transistor à effet de champ MOSFET (*Metal–Oxide–Semiconductor Field Effect Transistor*) combiné à une technologie CMOS (*Complementary Metal–Oxide–Semiconductor*), la micro-électronique numérique a su devenir un acteur incontournable dans les enjeux technologiques et économiques mondiaux. Pendant une vingtaine d'années, les efforts se sont donc portés sur l'amélioration des performances en termes de vitesse et d'intégration de ces briques élémentaires des circuits intégrés que sont les MOSFET en se concentrant autour d'une stratégie de miniaturisation poussée.

Toutefois, après ces deux décennies de course effrénée à la réduction des dimensions des transistors (de près de deux ordres de grandeurs), les problèmes ne se limitent plus aux seules difficultés de réalisation. Nous voyons apparaître dorénavant de nouveaux phénomènes d'ordre théorique remettant en cause les avantages qu'offrait la technologie CMOS. En particulier, les phénomènes de nature quantique sont devenus communs et inévitables.

De même que lors de l'avènement de l'électronique sur semi-conducteurs, qui a permis de remplacer les trop gourmands tubes à vide, peut-être sommes nous à l'orée d'une profonde mutation des composants actuels. Ainsi, il est fort probable qu'un saut technologique soit nécessaire, à plus ou moins court terme, afin de pouvoir continuer à améliorer les performances des circuits. Notamment, l'emploi actif de la mécanique quantique paraît une solution de choix pour l'avenir des composants micro(nano)-électroniques.

Parmi la multitude de nouveaux concepts actuellement à l'étude, l'utilisation du caractère granulaire de la charge électrique offre des perspectives plus que prometteuses. En

effet, ces composants de nouvelle génération tirent parti du transport par effet tunnel des électrons à travers des boîtes quantiques de taille nanométrique afin de contrôler de façon précise le courant circulant dans le dispositif. À l'ère du tout silicium, de tels composants, dits à *blocage de Coulomb*, seront d'autant plus intéressants qu'ils resteront compatibles avec les technologies de fabrication actuelles. Ainsi la réalisation des dispositifs à blocage de Coulomb à base de silicium permettrait d'ouvrir la voie, à moyen terme, à des technologies hybrides alliant à la technologie CMOS actuelle les avantages du transport individuel des électrons.

De nombreuses réalisations pratiques ont déjà démontré tout le potentiel des composants à blocage de Coulomb et laissent présager, par exemple, l'élaboration de cellules mémoire à haute densité d'intégration, très fiables, fonctionnant sous faible tension et ayant la possibilité de stocker plusieurs bits à la fois.

Il va de soi que, parallèlement à leur mise au point, une étude théorique se révèle de première importance afin de prédire et comprendre le fonctionnement de ces dispositifs de nouvelle génération. Tel est donc l'objet du présent mémoire consacré à l'étude des boîtes quantiques en silicium dans le cadre d'une utilisation de type « blocage de Coulomb ».

Cette étude s'articulera autour de trois grandes parties :

- La première partie sera consacrée principalement aux motivations ayant mené à ce travail de thèse. Ainsi, après un rappel des principes de fonctionnement des transistors MOS et de la problématique actuelle liée à leur miniaturisation (Chapitre 1), nous verrons, au travers du chapitre 2, dédié aux principes généraux régissant le comportement des électrons dans le cadre du blocage de Coulomb dans des dispositifs métalliques, ce que peut apporter l'utilisation de ces nouvelles propriétés d'origine quantique à la micro-électronique. Enfin, le chapitre 3 présentera un état de l'art des réalisations les plus significatives dans le domaine.
- Dans la seconde partie, nous nous concentrerons sur la brique élémentaire de tout composant à blocage de Coulomb sur silicium : la boîte quantique semi-conductrice entourée d'oxyde. Après avoir décrit dans le chapitre 4 les différentes méthodes théoriques permettant de prendre en compte l'interaction entre électrons, le chapitre 5 développera une série de modèles visant à décrire la structure électronique de ces boîtes. En particulier, nous verrons comment l'utilisation d'un modèle unidimensionnel capable de décrire n'importe quelle forme de boîte quantique peut se révéler très avantageux d'un point de vue numérique. Le chapitre 6, quant à lui, étendra l'ensemble des méthodes décrites au chapitre 5 au cas des boîtes quantiques soumises à une tension de polarisation.

Compte tenu de la très faible taille des boîtes quantiques étudiées (de l'ordre du nanomètre) il paraît, en outre, légitime de s'interroger sur la validité des théories inhérentes à l'étude des semi-conducteurs. Les limites de l'approximation de la masse effective, clé de voûte des modèles présentés dans les chapitres 5 et 6, seront donc discutées. À cet effet, nous présenterons au chapitre 7 une description moléculaire d'un nanocristal de silicium utilisant la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

- La troisième partie sera consacrée plus spécifiquement au transport des électrons dans le cadre du blocage de Coulomb. La description des mécanismes de transfert de charges employée dans ce travail est basée sur le concept d'hamiltonien de transfert

tunnel dont la théorie est présentée de manière détaillée au chapitre 8. L'application de cette théorie au cas des composants à blocage de Coulomb métalliques, et plus particulièrement à une structure du type Métal–Isolant–Métal–Isolant–Métal, a ainsi permis la mise au point d'un simulateur (chapitre 9) reposant uniquement sur la connaissance des paramètres physiques du système tels que l'épaisseur d'oxyde, la hauteur de barrière, la taille de l'îlot métallique,... Nous serons alors à même, dans le chapitre 10, d'exposer un modèle basé sur l'ensemble des méthodes mises en œuvre dans ce mémoire, capable de simuler un composant du type Métal–Isolant–boîte Silicium–Isolant–Métal. Nous discuterons alors des résultats obtenus et des perspectives à envisager pour compléter le présent travail.

Première partie

De la micro-électronique classique à la nano-électronique quantique : le blocage de Coulomb

Chapitre 1

ransistor MOS : chronique d'une mort annoncée?

I La fulgurante ascension de la technologie CMOS

I-A Bref historique

C'EST entre 1925 et 1930 que JULIUS E. LILIENFELD propose sa réponse aux problèmes de consommation des tubes triodes ; dans ses différents brevets, il jette les bases des transistors FET (*Field Effect Transistors* ou transistors à effet de champ). Équivalents à l'état solide des tubes triodes¹, le principe de fonctionnement de ces dispositifs brille par sa simplicité : l'action d'un champ électrique transversal, créé par la tension aux bornes d'une capacité MOS (*Metal–Oxide–Semiconductor* soit Métal–Oxide–Semi-conducteur), permet de créer un canal dans un semi-conducteur afin d'assurer et de moduler le passage des porteurs. Hélas toutes les tentatives visant à réaliser ce type de transistors se soldèrent longtemps par des échecs. La difficulté provenait du contrôle de l'état d'interface entre l'isolant et le semi-conducteur. Ce problème ne fut résolu qu'en 1960 quand D. KAHNG et M. ATTALA réalisèrent le premier MOSFET (*Metal-Oxyde-Semiconductor Field Effect Transistor*) grâce à l'utilisation d'oxyde de silicium thermique. Les avantages qu'offraient les transistors par rapport aux tubes à vide sont alors innombrables : leur taille est réduite (avant même d'être microscopique), ils sont beaucoup moins fragiles et ne nécessitent pas d'être chauffés afin de fonctionner.

Aidé par l'invention de la technologie Planar par BOB NOYCE en 1968 à la société Fairchild, il ne fallut alors que 10 ans avant de voir apparaître sur le marché les premiers circuits intégrés :

- une mémoire (Ref. 1103) constituée de transistors PMOS (transistors MOS à canal de trous) de 1 ko,
- et le fameux premier microprocesseur Intel 4004, constitué de 2 300 transistors NMOS (transistors MOS à canal d'électrons) de 10 μm de longueur de grille et fonctionnant à 0.1 MHz), créé par TED HOFF, en réponse à une commande d'un fabricant japonais de calculatrices de bureau (Busicom).

1. dont les transistors actuels ont hérité le nom de leur électrode de contrôle : la grille.

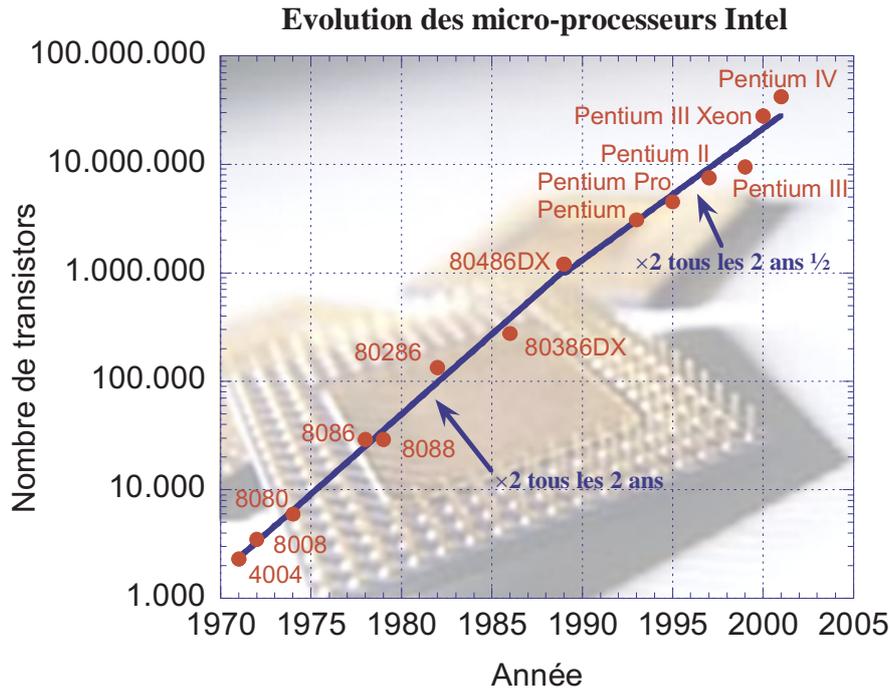


FIG. 1.1. Évolution du nombre de transistors dans les micro-processeurs Intel. Cette évolution illustre la loi de Moore [18].

Enfin, avec l'invention de la technologie CMOS (*Complementary MOS*) par F. WANLASS en 1963, toujours chez Fairchild, technologie se distinguant par sa faible consommation (réduction d'un facteur six de la consommation statique sur les premiers circuits intégrés), les transistors MOS commencent leur fulgurante ascension dans le monde de la micro-électronique. Ainsi, 25 ans plus tard, portée par sa faible consommation, sa facilité de fabrication et sa haute densité d'intégration, la technologie CMOS est devenue la technologie prédominante dans les circuits intégrés numériques ayant quasiment supplanté les technologies à base de transistors bipolaires.

En effet, à partir du milieu des années 70, avec l'avènement des micro-processeurs et de la micro-informatique personnelle, le nombre de MOSFET par puce n'a cessé de croître, parallèlement à la diminution des dimensions des transistors (Fig. 1.1). Dès 1965 GORDON MOORE prédit que le nombre de transistors par unité de surface doublerait tous les ans ; en fait, les progrès technologiques ne permettront un doublement de la densité d'intégration « que » tous les 18 mois. Cette évolution, appelée loi de Moore, régit aujourd'hui, la ligne directrice des objectifs (mieux connue sous le terme anglais *roadmap* ou feuille de route en français) des différentes industries de la micro-électronique.

L'augmentation de la densité d'intégration n'est pas le seul but visé en diminuant la taille des transistors MOS. En effet, nous allons voir dans la section suivante, en étudiant plus précisément le fonctionnement de ces composants, que l'augmentation de la vitesse des dispositifs est aussi un des enjeux principaux de la course effrénée actuelle à la miniaturisation des MOSFET.

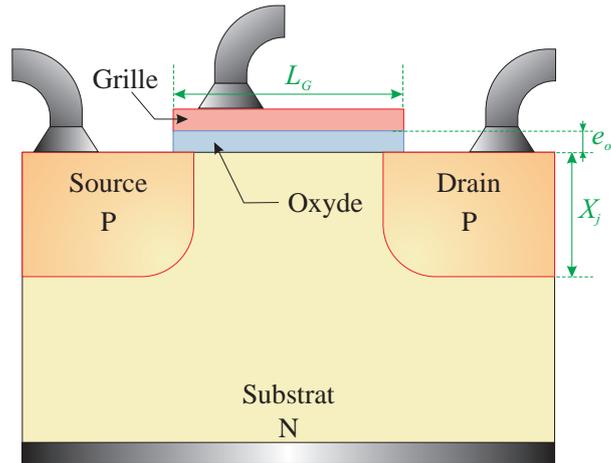


FIG. 1.2. Schéma de principe d'un transistor MOS à enrichissement à canal de trous (PMOSFET). Sur un substrat de silicium dopé N (concentration N_D en ions donneurs), on réalise un empilement oxyde-grille en polysilicium. L'épaisseur de l'oxyde de silicium est notée e_{ox} et la longueur de la grille L_G . Deux réservoirs à trous de profondeur X_j fortement dopés P (concentration N_A en ions accepteurs) sont implantés de part et d'autre de la grille.

I-B Principe de fonctionnement des MOSFET

Le principe général de fonctionnement d'un transistor MOS reste, somme toute, très simple : il repose sur la commande d'un flux de porteurs circulant entre une électrode appelée *source* et une électrode appelée *drain* à l'aide d'une troisième électrode dénommée *grille*. Par exemple, le transistor PMOS à enrichissement, présenté en figure 1.2, est constitué d'un substrat de silicium dopé N (concentration N_D en ions donneurs) sur lequel on a réalisé un empilement oxyde-grille métallique (e_{ox} et L_G représentant respectivement l'épaisseur de la couche d'oxyde et la longueur de la grille). Deux caissons fortement dopés P^+ (concentration N_A en ions accepteurs) formant la source et le drain, de profondeur X_j , sont alors implantés de part et d'autre de la grille. Des contacts métalliques sur les caissons, la grille et le substrat permettent de polariser le dispositif ainsi réalisé.

Dans un tel transistor, pour que les porteurs de charge, ici les trous, puissent circuler de la source vers le drain, deux conditions se révèlent nécessaires.

- D'une part, il faut former un canal de conduction entre la source et le drain. En effet, les deux diodes tête-bêche constituant l'ensemble source-substrat-drain, empêchent tout passage de porteurs, à quelque tension V_{DS} que ce soit, tant que la grille est non polarisée. Cette propriété vaut aux transistors à enrichissement d'être souvent dénommés par l'anglicisme *normally off* (i.e. initialement bloqués si nous n'imposons aucune tension de polarisation). Le canal n'existant pas à tension de grille nulle, il convient de le créer en imposant une tension V_{GS} négative. La capacité MOS formée par l'empilement substrat-oxyde-grille métallique réagit alors à l'afflux de charges négatives sur la grille en repoussant les électrons initialement situés sous l'oxyde vers le fond du substrat, créant ainsi une zone de charge d'espace (ZCE) à l'interface Si/SiO₂ (Fig. 1.3a). À partir d'une certaine tension de seuil $V_{GS} = V_T$, la zone de charge d'espace ne permet plus de compenser l'apport massif de charges négatives sur la grille, une couche d'*inversion*, de quelques nanomètres

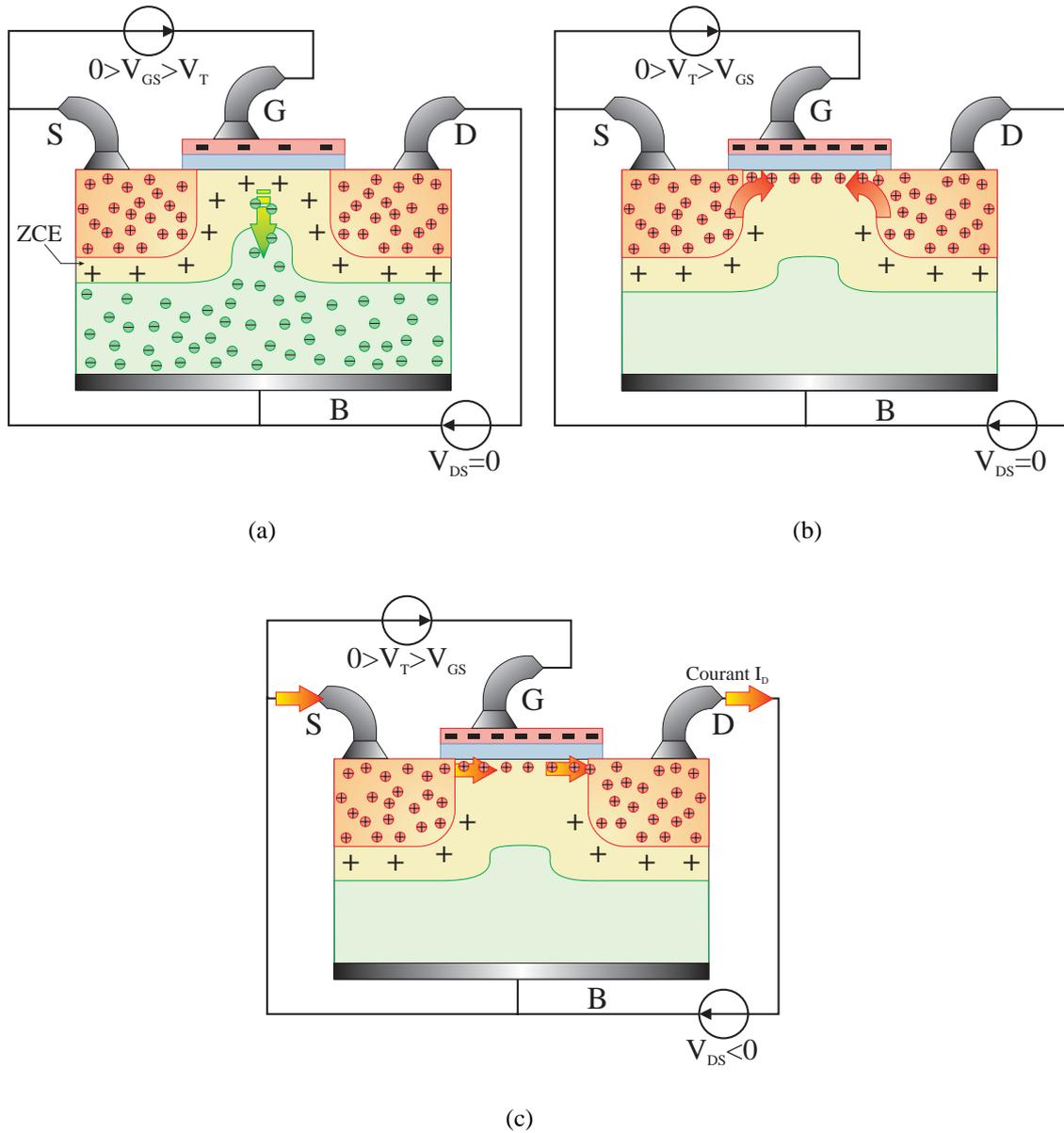


FIG. 1.3. Principe de fonctionnement du transistor PMOS à enrichissement. (a) Fuite des électrons vers le fond du substrat sous l'action de la tension de grille négative. (b) Création d'un canal de trous à partir des réservoirs source et drain. (c) Mise en mouvement des porteurs par application d'une tension V_{DS} négative.

d'épaisseur, constituée par des trous provenant des caissons source et drain, apparaît alors sous l'oxyde (Fig. 1.3b). La valeur de la tension de seuil V_T dépend principalement de la concentration N_D en atomes donneurs dans le substrat (qui règle la concentration d'électrons à repousser), de la nature de l'électrode de grille et de la nature et de l'épaisseur de l'oxyde.

- D'autre part, une fois la condition $V_{GS} < V_T$ réalisée et un canal de trous créé, reliant la source au drain, il faut imposer une tension V_{DS} négative afin qu'un champ électrique parallèle à l'interface Si/SiO₂ puisse mettre en mouvement les trous et ainsi établir un courant I_{DS} positif (Fig. 1.3c).

Du fait de son apparente simplicité de fonctionnement, un transistor PMOS se prête particulièrement bien à une analogie hydraulique. Cette analogie, largement inspirée de la référence [14], nous permettra de décrire plus précisément, et très facilement, la caractéristique courant/tension du transistor. À cette fin, modélisons les deux caissons source et drain par deux réservoirs de liquide dont l'inertie est suffisamment faible pour que l'écoulement s'effectue lentement le long du dispositif (Fig. 1.4a). Entre les deux réservoirs, une plaque coulissante, de hauteur V_T par rapport au niveau initial de liquide des réservoirs, joue le rôle de barrière de potentiel empêchant l'écoulement. La figure 1.4a représente donc le transistor PMOS bloqué de la figure 1.3a. Pour pouvoir faire circuler le liquide du réservoir source au réservoir drain, la première étape passe donc par l'abaissement de la plaque amovible (au moins d'une hauteur V_T) afin de pouvoir dégager une voie entre les deux réservoirs, c'est à dire un *canal* (analogie avec la figure 1.3b). Enfin, une différence de potentiel (la source devant être plus élevée que le drain) doit être appliquée de sorte que le liquide s'écoule de la source vers le drain (cas de la figure 1.3c). Dans le cas de la figure 1.4b, une « faible » différence de potentiel a été appliquée de telle façon que la

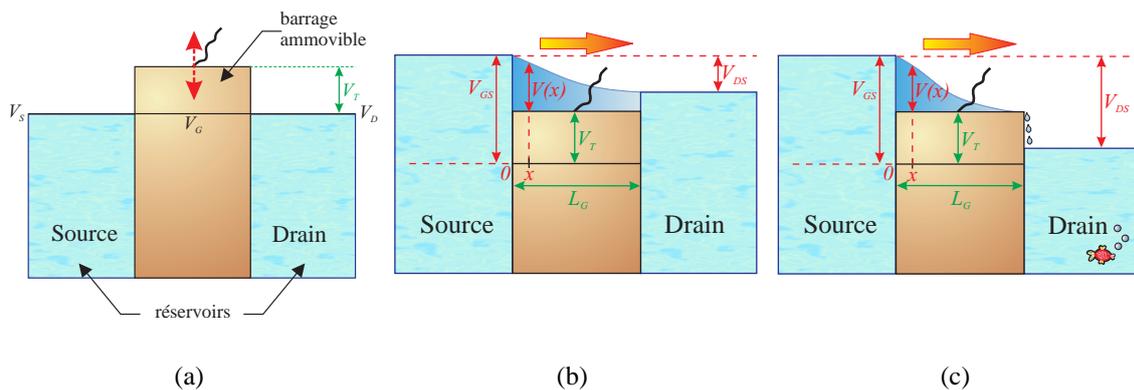


FIG. 1.4. Transistor PMOS : analogie hydraulique. (a) Si la plaque coulissante est située à un potentiel trop élevé, elle fait barrage au passage du liquide entre les deux réservoirs. (b) Le passage du liquide d'un réservoir à l'autre nécessite, d'une part l'abaissement de la plaque coulissante afin de former un canal et, d'autre part, une différence de potentiel entre les deux réservoirs. (c) Si la différence de potentiel entre les deux réservoirs est trop importante, la hauteur du réservoir drain ne contrôle aucunement le débit du liquide qui s'écoule à la manière d'une chute d'eau en bout de canal.

hauteur du réservoir drain reste au dessus de la plaque amovible. Afin de calculer le débit de liquide à l'abscisse x (*i.e.* le courant dans notre PMOS), il nous suffit de multiplier le volume de liquide en x par sa vitesse. Si le volume de liquide à l'abscisse x est clairement proportionnel à la hauteur $V(x)$ de celui-ci, sa vitesse, quant à elle, est proportionnelle au gradient de la hauteur $-dV/dx$ (le signe moins permettant d'avoir une vitesse positive). En effet, plus la pente de la chute de liquide est importante et plus celui-ci ira vite; ceci n'est ni plus ni moins que la transcription de l'hypothèse de mobilité dans les semi-conducteurs où la vitesse des porteurs est proportionnelle au champ électrique (*i.e.* à la dérivée du potentiel électrique). Par analogie, le courant I_D dans le transistor MOS, pour les faibles valeurs de V_{DS} , s'écrit donc, avec K un coefficient de proportionnalité,

$$I_D = -K V(x) \frac{dV(x)}{dx}. \quad (1.1)$$

Étudiant un régime stationnaire, le courant I_D (le flux du liquide) ne peut varier le long du canal; en intégrant l'expression précédente le long de celui-ci entre $x = 0$ et $x = L_G$, nous trouvons donc

$$I_D = \frac{K}{2L_G} [V^2(0) - V^2(L_G)]. \quad (1.2)$$

Or, comme nous le montre la figure 1.4b, nous avons $V(0) = V_{GS} - V_T$ et $V(L_G) = V_{GS} - V_T - V_{DS}$, de sorte, qu'après simplification,

$$I_D = \frac{K}{L_G} \left[(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]. \quad (1.3)$$

Examinons maintenant le cas où la hauteur du réservoir drain se trouve en dessous de la hauteur de la barrière mobile. Dans un tel cas, le débit devient indépendant de la hauteur du drain: le liquide va simplement tomber à la manière d'une cascade dans le drain à un taux indépendant de sa hauteur. Ce phénomène se produit dès que le drain arrive au niveau du haut de la plaque amovible c'est à dire dès que $V_{DS} = V_{DSsat} = V_{GS} - V_T$. La conséquence sur le fonctionnement du PMOS est l'existence d'une zone de saturation du courant qui devient indépendant de V_{DS} dès que $V_{DS} < V_{GS} - V_T < 0$. En remplaçant V_{DS} par V_{DSsat} dans l'expression 1.3, nous obtenons comme valeur du courant à la saturation

$$I_{Dsat} = \frac{K}{2L_G} (V_{GS} - V_T)^2. \quad (1.4)$$

Cette description simplifiée n'a pas permis de déterminer l'expression du coefficient de proportionnalité K . Il paraît toutefois évident que ce coefficient est proportionnel à la mobilité des trous μ_p (ce que nous avons évoqué lors du calcul de la vitesse du liquide) et à la largeur W du composant, ici perpendiculaire au plan de la feuille (le volume du liquide étant proportionnel à cette profondeur). En fait, une étude plus détaillée [128, 130] aurait montré que

$$K = \mu_p C_{ox} W, \quad (1.5)$$

où C_{ox} est la capacité équivalente de l'oxyde de grille.

La caractéristique $I_D(V_{SD})$ résumant l'ensemble des résultats précédents est présentée en figure 1.5. Bien entendu, une telle caractéristique est une représentation idéalisée; dans la réalité, par exemple, la saturation du courant n'est pas parfaite, il existe une conductance de drain non nulle g_D imprimant une certaine pente aux droites en zone de saturation. En outre, les équations (1.3) et (1.4) ne sont rigoureusement valables qu'à la condition que la longueur L_G soit suffisamment grande.

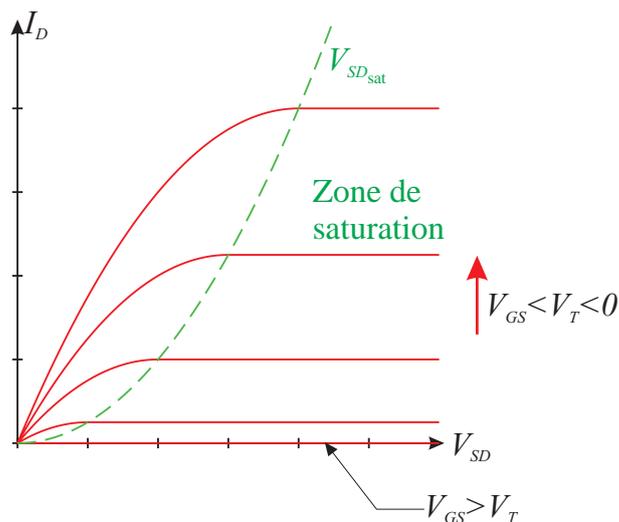


FIG. 1.5. Caractéristique électrique typique du PMOS à enrichissement.

Le principe de fonctionnement des transistors NMOS apparaît identique à celui des transistors PMOS, seul le signe des tensions de polarisation change afin de créer un canal d'électrons et de permettre le mouvement des porteurs de charge maintenant négative. Les équations du courant restent, quant à elles, inchangées.

En conclusion, le fait important à retenir, pour le reste de notre propos, est que le courant circulant à travers les transistors MOS est inversement proportionnel à la longueur de grille L_G . En conséquence, l'augmentation de la densité d'intégration va de pair avec une augmentation du courant. Comme nous allons le voir dans la section suivante, cette augmentation permet d'augmenter la rapidité des circuits numériques.

I-C La technologie CMOS

Comme nous l'avons déjà évoqué dans l'historique, la formidable expansion de la micro-électronique des circuits intégrés numériques de ces 20 dernières années a largement bénéficié des avantages qu'offrait la technologie CMOS. Cette technologie consiste à associer les transistors NMOS et PMOS en tirant parti de leur régime de fonctionnement complémentaire par rapport aux différents niveaux de tension. Son énorme avantage réside dans sa consommation statique théoriquement nulle. Ainsi, aucune énergie n'est, en principe, nécessaire pour « maintenir » les différents niveaux logiques : un circuit CMOS ne consomme donc de l'énergie que lors d'un *changement* d'état logique.

Examinons l'inverseur CMOS qui représente la cellule élémentaire de cette technologie et dont le schéma nous est donné en figure 1.6. Le condensateur C représente les capacités associées aux étages logiques en aval de l'inverseur et aux différentes interconnexions métalliques reliées à sa sortie. Les deux transistors sont commandés par le même potentiel de grille V_E ,

- si celui-ci vaut V_{DD} (état logique 1), le transistor NMOS est passant tandis que le transistor PMOS est bloqué, le condensateur C se décharge alors à travers le NMOS et la tension V_S s'annule (état logique 0) ;
- si celui-ci vaut 0 V (état logique 0), le transistor PMOS est passant tandis que le transistor NMOS est bloqué, le condensateur C se charge alors à travers le PMOS et la tension V_S devient égale à V_{DD} (état logique 1).

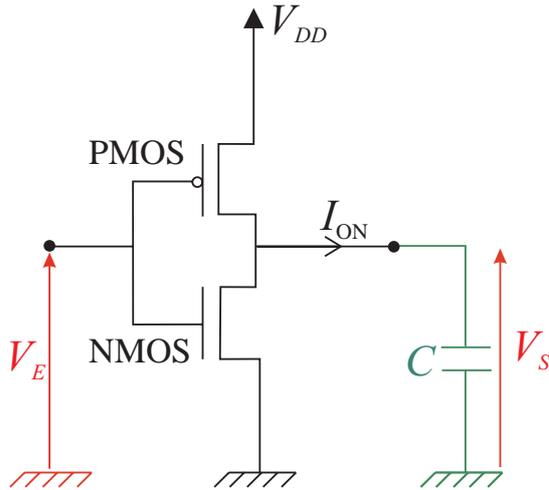


FIG. 1.6. Schéma électrique de principe d'un inverseur CMOS.

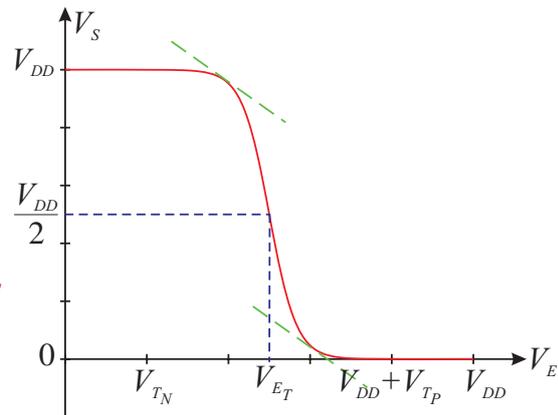


FIG. 1.7. Caractéristique de transfert $V_S(V_E)$ d'un inverseur CMOS.

Une telle cellule, d'entrée V_E , de sortie V_S et dont la caractéristique entrée/sortie est représentée en figure 1.7, réalise donc bien la fonction logique NON. Nous remarquons qu'à niveau logique donné à l'entrée, l'un des deux transistors est toujours bloqué. Au courant de fuite près de ce transistor (quelques porteurs peuvent diffuser d'un caisson à l'autre alors que le canal n'est pas encore formé), aucun courant ne circule dans la cellule dès que la tension V_S a atteint son niveau d'équilibre. Comme nous l'avons dit précédemment, l'inverseur CMOS (et par extension toute cellule logique en technologie CMOS) ne consomme donc pas, en première approximation, de puissance statique. Si pour les systèmes sur batterie, la recherche d'une consommation statique la plus faible possible est un enjeu majeur, ceci est également vrai pour les systèmes fixes afin de limiter l'échauffement du circuit. Cette propriété fit de la technologie CMOS le fer de lance de la micro-informatique mais fut aussi la solution à la réalisation des montres à quartz modernes² où la durée de vie des batteries est un problème de première importance.

Cette brève description de l'inverseur CMOS, nous permet de mettre en lumière l'ensemble des paramètres jouant un rôle crucial dans les performances des cellules logiques en technologie CMOS. En particulier, la transmission de l'information se trouvant symbolisée par la charge et la décharge du condensateur C , nous recherchons à minimiser ces temps τ de charge/décharge afin d'augmenter la vitesse des circuits. Si nous supposons le courant I_{ON} (cf. Fig. 1.6) constant lors de la charge du condensateur, le temps τ de cette charge serait simplement donné par

$$\tau = \frac{C V_{DD}}{I_{ON}}. \quad (1.6)$$

Nous avons donc tout intérêt à ce que le courant I_{ON} véhiculé par le transistor PMOS (resp. NMOS) dans son état passant, lors de la charge (resp. décharge) du condensateur équivalent, soit le plus important possible afin de minimiser le temps de propagation de

2. En 1970, la Seiko 36SQC fut la première montre à quartz, dont le marché avait du mal à percer faute d'autonomie pour les piles, à utiliser un circuit intégré CMOS, ouvrant la voie aux montres à quartz actuelles maintenant largement répandues.

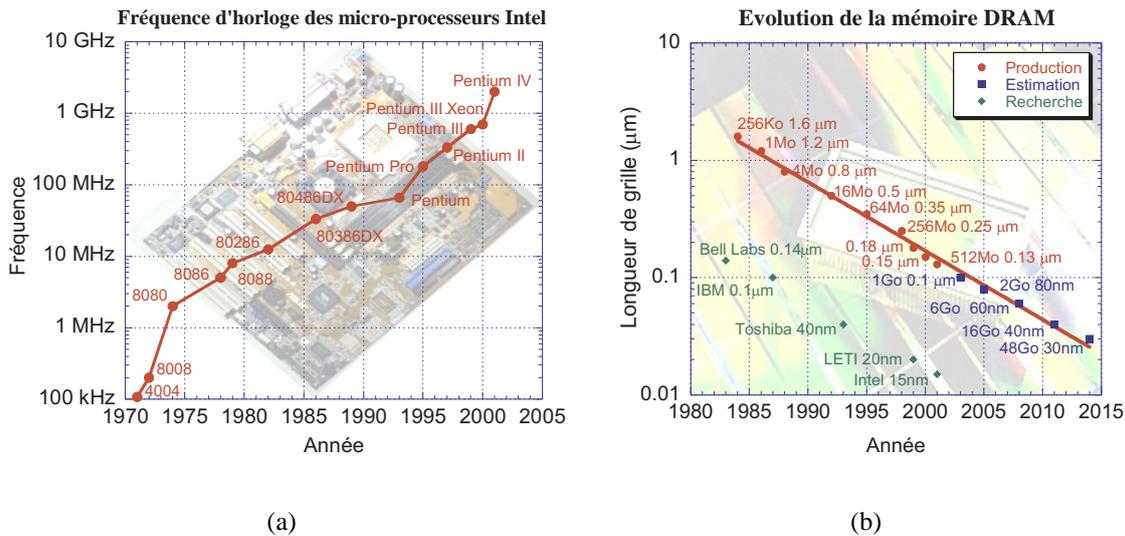


FIG. 1.8. (a) Évolution de la fréquence des micro-processeurs Intel au cours du temps [18]. (b) Réduction de la longueur de grille L_G des MOSFET dans les mémoires DRAM ainsi que celle prévue pour les années à venir [19]. Ce graphique affiche, en outre, l'état d'avancement des recherches en laboratoire en matière de fabrication des transistors MOS.

l'information et, par conséquent, augmenter la fréquence d'utilisation des circuits. De par la forme des équations régissant la valeur du courant, L_G se révèle être un paramètre de choix afin d'augmenter la vitesse des dispositifs. En diminuant L_G , outre le fait que le courant véhiculé dans les transistors augmente, nous augmentons aussi, parallèlement, la densité d'intégration.

Nous allons toutefois voir, dans la section suivante, que cette réduction n'est pas sans poser actuellement quelques problèmes non seulement technologiques mais aussi théoriques...

II Les limites actuelles de la miniaturisation

II-A La course à la miniaturisation

Jusqu'à présent, la stratégie adoptée, dans le but d'améliorer les performances des circuits intégrés, tant du point de vue de la densité d'intégration que de celui de la rapidité (Fig. 1.8a), s'est portée sur la diminution des longueurs de grille L_G des transistors MOS. C'est ce que nous constatons en regardant l'évolution des longueurs de grille des transistors dans les mémoires DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) présentée en figure 1.8b ainsi que les prévisions pour les prochaines années.

Bien entendu, la réduction de la longueur de grille des transistors ne se fait pas sans mettre à l'échelle les autres paramètres géométriques du transistor. En effet, si la diminution de cette longueur augmente la valeur du courant I_{ON} circulant dans les transistors

à l'état passant, il ne faut pas qu'elle se fasse au détriment du courant traversant le transistor à l'état bloqué (qui se doit d'être le plus faible possible pour minimiser les pertes énergétiques) ou de la conductance de drain en régime de saturation. L'ensemble de ces problèmes électrostatiques parasites engendrés par la diminution de la longueur de grille sont appelés problèmes de *canal court* et ont, globalement, pour conséquence une perte du contrôle de la conductivité du canal par la tension de grille V_{GS} .

En effet, en rapprochant les caissons source et drain, on rend également plus proches les zones de charge d'espace source-substrat et drain-substrat dont le rôle est d'éviter le passage d'un courant de fuite entre les caissons et le substrat. Quand la tension V_{DS} augmente (en valeur absolue pour le PMOS) la zone de charge d'espace drain-substrat s'étend et peut, pour les faibles longueurs de grille, rejoindre la zone de charge d'espace source-substrat. La barrière de potentiel à la frontière source-substrat diminue alors comme l'illustre la figure 1.9, ce qui permet aux porteurs majoritaires de la source de diffuser vers le substrat. Un courant de diffusion prend alors naissance quand ces porteurs du substrat dérivent vers le drain *via* la zone de charge d'espace drain-substrat. On parle alors de *percement en volume*. Le débordement de ces deux zones de charge d'espace induit, en outre, un abaissement de la hauteur de barrière de potentiel en entrée de canal ayant pour effet de perturber le contrôle, par la tension V_{GS} , des charges fixes dans la zone de désertion, sous la grille. En conséquence, de la même façon que dans le percement en volume, il peut exister à l'état bloqué un *percement en surface* lié à la circulation d'un courant de la source vers le drain non maîtrisé par la grille. Cette perte de contrôle à l'état bloqué s'accompagne, en outre, d'une augmentation de la conductance de drain g_D en régime de saturation et d'une diminution, en valeur absolue, de la tension de seuil V_T .

Pour résumer, les effets de canal court tendent donc à détériorer la commande de la grille avec, pour conséquence, une forte augmentation du courant à l'état bloqué et de la conductance en zone de saturation ainsi que l'apparition d'une dépendance de la tension de seuil V_T avec la tension V_{DS} . Une solution évidente pour améliorer l'efficacité de la commande de la capacité MOS, lors de la réduction de la longueur de grille, réside dans la diminution de l'épaisseur d'oxyde de façon à accroître la capacité surfacique équivalente $C_{ox} = \epsilon\epsilon_{ox}/e_{ox}$. Actuellement, on s'efforce de garder un rapport L_G/e_{ox} variant entre 40 et 50 dans les circuits CMOS [29]. Toutefois, la réduction de l'épaisseur d'oxyde e_{ox} ne peut se faire sans une réduction de la tension d'alimentation V_{DD} afin d'éviter le claquage de l'oxyde. Nous verrons plus loin (section II-D) que cet abaissement de tension offre l'avantage supplémentaire non négligeable d'enrayer en partie (mais hélas de façon insuffisante) l'augmentation de la puissance dissipée par le circuit.

L'épaisseur e_{ox} n'est pas le seul paramètre sur lequel on peut jouer afin de limiter les conséquences néfastes de la réduction de L_G ; augmenter le dopage du substrat se révèle aussi une bonne solution pour limiter les extensions des zones de charge d'espace source-substrat et drain-substrat. Cette solution ayant pour effets secondaires une détérioration de la mobilité des porteurs dans le canal (par augmentation du nombre des chocs entre les porteurs et les impuretés ionisées) ainsi qu'une forte influence sur la valeur de la tension de seuil V_T , on lui préfère des technologies à dopage rétrograde comme l'illustre la figure 1.10. Dans ce type d'architecture, on réalise une couche enterrée très dopée destinée à empêcher les phénomènes de canal court tout en utilisant une valeur de dopage à l'interface substrat/oxyde imposant la tension de seuil voulue et ne dégradant pas trop la mobilité. Un degré de liberté supplémentaire peut également être obtenu en implantant des « poches » et des « halos » de fort dopage près de la source et du drain (Fig. 1.10) [15].

Enfin, la réduction de la profondeur X_j des caissons permet de limiter le courant de

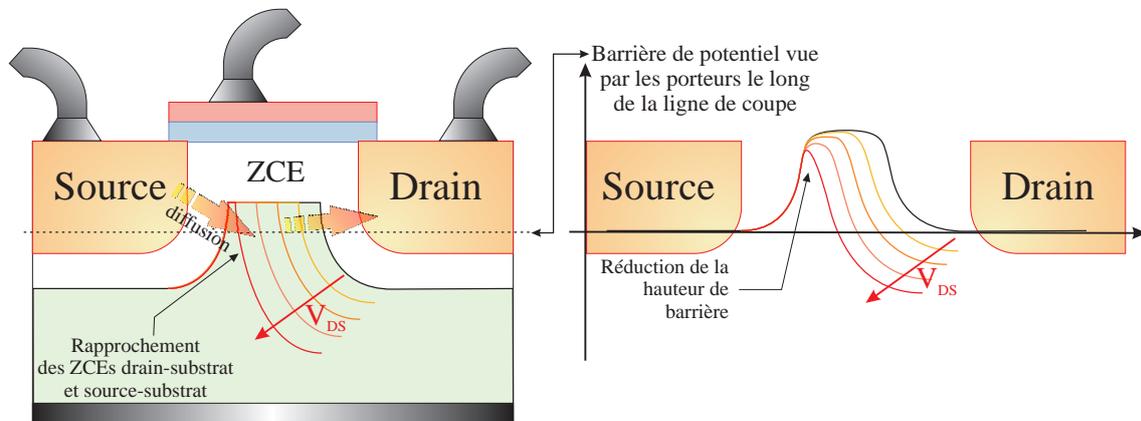


FIG. 1.9. Illustration du percement en volume et en surface dans un transistor MOS.

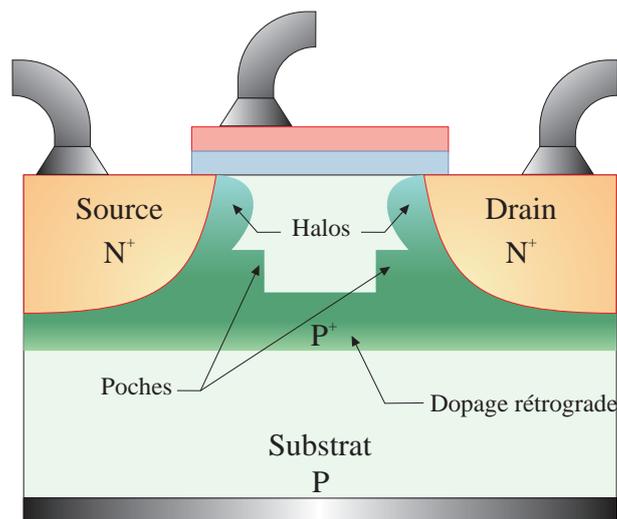


FIG. 1.10. Architecture d'un NMOS à dopage rétrograde et halos.

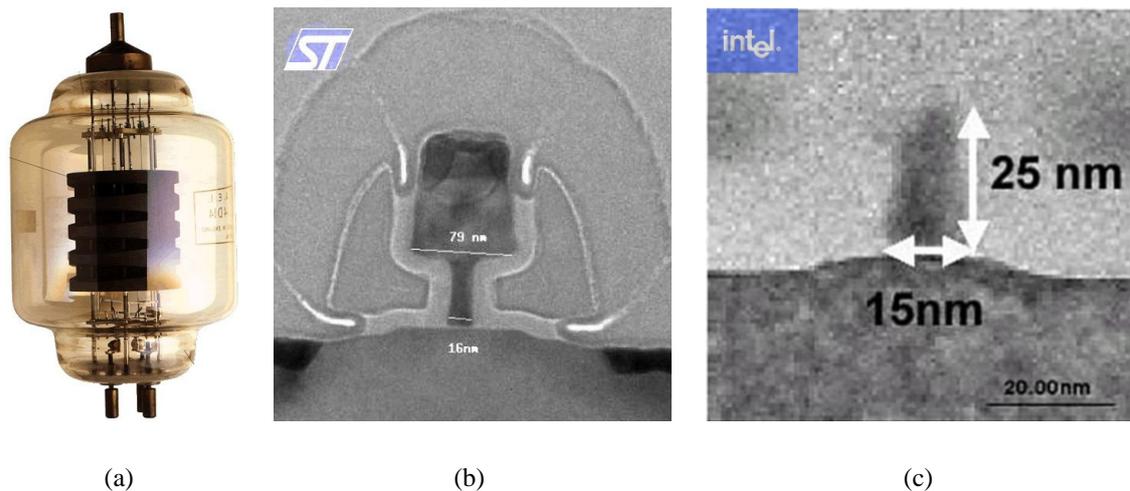


FIG. 1.11. De son ancêtre, la lampe triode (a), le transistor MOS moderne — la triode à l'état solide comme aimait à l'appeler les chercheurs — n'a plus grand chose à voir si ce n'est le nom de son électrode de commande. Les progrès des technologies sur silicium ont ainsi permis la réalisation de transistors de taille nanométrique ici représentés en microscopie électronique à transmission ((b) $L_G = 16 \text{ nm}$ par STMicroelectronics [7] et (c) $L_G = 15 \text{ nm}$ par Intel [18]).

fuite dû au percement en volume. Cependant, cette diminution induisant une réduction de la surface de semi-conducteur perpendiculaire au déplacement, la résistance des caissons source et drain tend à augmenter. Comme, parallèlement, la résistance du canal diminue avec la réduction de L_G , ces deux résistances deviennent du même ordre de grandeur. Les chutes de potentiel dans les caissons prennent alors de plus en plus d'importance entraînant une diminution du potentiel effectif appliqué le long du canal et engendrant une baisse non négligeable du courant à l'état passant. Il est alors nécessaire, conjointement à la réduction des profondeurs X_j , d'augmenter le dopage des caissons et d'améliorer les contacts métal/silicium pour conserver une bonne conductance de la source et du drain.

L'évolution considérable de la micro-informatique, tant au niveau de la puissance de calcul que de la miniaturisation des composants, illustre parfaitement les progrès effectués dans la réduction des dimensions caractéristiques des transistors MOS. De fait, en seulement une soixantaine d'année, nous sommes passés de l'ENIAC³ et de ses 18 000 tubes à vide réalisant 5 000 additions par seconde aux micro-processeurs Pentium 4 tournant à 3 Ghz et traitant plus de 5 000 millions d'instructions par seconde ! Dans le même temps, des lampes triodes (Fig 1.11a) « macroscopiques », nous sommes passés à des transistors MOS ne mesurant qu'une petite dizaine de nanomètres de longueur de grille (Fig 1.11b et 1.11c). Toutefois des dimensions caractéristiques de l'ordre du nanomètre ne vont pas sans poser de nouveaux problèmes tant technologiques que théoriques que nous allons évoquer dans la sous-section suivante...

3. Première « calculatrice » électronique réalisée en 1944 par PERSPER J. ECKERT et JOHN W. MAULCHY à l'université de Pennsylvanie (Philadelphie). Ce gros bébé pèse près de 30 tonnes, occupe un hall de $10 \times 17 \text{ m}^2$, consomme 150 kW et nécessite deux gros moteurs Chrysler de douze chevaux vapeur pour assurer sa ventilation [21].

II-B Les nouveaux problèmes liés aux nanoMOS

Comme nous venons de le voir, la future génération de transistor MOS, actuellement en phase d'étude en laboratoire de recherche, atteindra des dimensions caractéristiques de l'ordre du nanomètre. Au delà des difficultés de lithographie qu'il faudra résoudre avant de pouvoir espérer une réalisation industrielle, ces « NanoMOS » imposent de nouveaux défis technologiques à relever et dévoilent de nouveaux phénomènes, en particulier de nature quantique, jusqu'alors négligeables.

PROBLÈMES LIÉS AUX FAIBLES ÉPAISSEURS D'OXYDE

Parallèlement à la réduction de la longueur de grille L_G , l'épaisseur d'oxyde de grille se doit d'être réduite afin de pallier les effets de canal court et d'améliorer le contrôle du canal de conduction. Ainsi, pour les MOSFET de 30 nm de longueur de grille on est amené à réaliser des oxydes de grille d'épaisseur proche des 0.8 nm (cf. Fig. 1.12). À de telles épaisseurs, correspondant à quelques couches atomiques, la maîtrise précise de la régularité de l'oxyde le long du canal semble bien difficile puisqu'elle nécessite un contrôle au plan atomique près. Pourtant, l'uniformité de cette couche d'oxyde est nécessaire, non seulement sur un transistor, mais surtout sur l'ensemble des centaines de millions de transistors composant maintenant une puce, afin d'obtenir des caractéristiques homogènes (V_T, \dots).

Les fluctuations de l'épaisseur d'oxyde peuvent aussi conduire à l'apparition de fragilités aux endroits les plus minces causées par une diminution du champ électrique supporté et remettant en cause l'intégrité de l'oxyde aux fortes tensions. Cet effet peut, en outre, être accentué par la pénétration, facilitée par la finesse de la couche d'oxyde, des dopants provenant de la grille en polysilicium [8].

Pour des épaisseurs inférieures à 2 nm, l'oxyde devient suffisamment fin pour permettre le passage des porteurs par effet tunnel direct. Ce passage est à l'origine d'un courant tunnel de grille d'autant plus important que l'épaisseur d'oxyde est faible. Nous voyons en particulier, en figure 1.13, les problèmes liés à la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la largeur de la barrière : celui-ci augmente de deux décades alors que e_{ox} ne diminue que d'un facteur 1.4. Ce nouvel effet, d'origine quantique, modifie profondément les caractéristiques électriques du transistor MOS. En particulier, l'apparition d'un courant de grille entraîne un accroissement du courant à l'état bloqué et donc de la puissance dissipée ; il perturbe aussi le bon fonctionnement du transistor à l'état passant puisque les électrons du canal peuvent s'échapper vers la grille par l'intermédiaire de l'oxyde. Pour l'instant ces effets ne sont pas encore critiques pour le bon fonctionne-

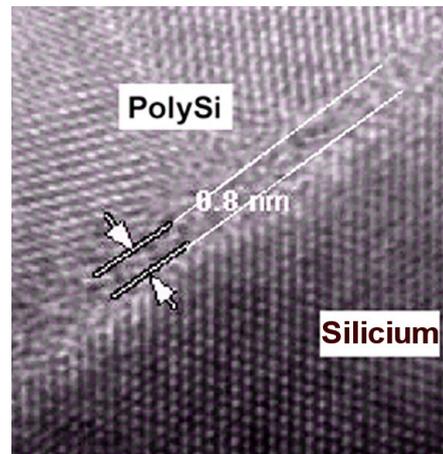


FIG. 1.12. Photographie en microscopie électronique en transmission à haute résolution d'une capacité MOS dont l'épaisseur d'oxyde atteint les 0.8 nm [11]. La résolution permet d'apprécier l'agencement cristallin du silicium et le caractère polycristallin de la grille en polysilicium.

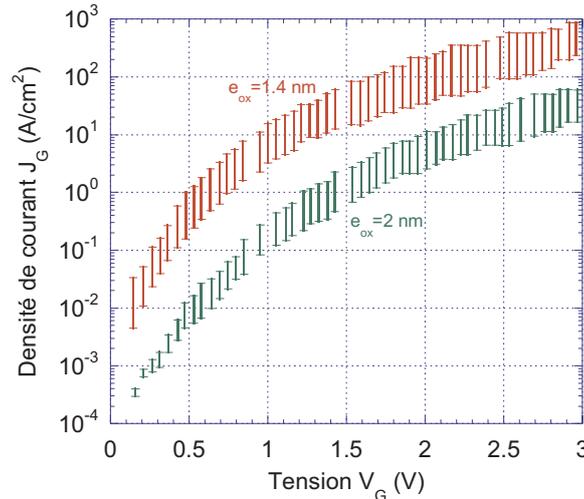


FIG. 1.13. Densité de courant de grille J_G en fonction de la tension appliquée V_G sur l'électrode de grille pour deux capacités MOS d'épaisseur d'oxyde 1.4 nm et 2 nm [26]. Le matériau de grille est du polysilicium fortement dopé N (10^{17} cm^{-3}). Les barres représentent les fluctuations obtenues sur un grand nombre d'échantillons a priori identiques.

ment du transistor [22] (nous verrons qu'ils le sont en revanche pour le cas des mémoires) même si les applications « faible consommation » souffrent de l'augmentation continue de la puissance dissipée. Toutefois la dépendance exponentielle du courant avec l'épaisseur d'oxyde fait de la limitation du courant tunnel de grille l'un des défis majeurs des prochaines années.

Parmi les solutions en cours d'étude, l'utilisation d'isolant à forte permittivité diélectrique relative ϵ_r (*high κ* en anglais), en lieu et place de l'oxyde de grille, semble la solution la plus prometteuse (voire la seule !). De tels diélectriques, plus efficaces en termes « électrostatiques » permettent de conserver un bon contrôle du canal pour des épaisseurs supérieures à celles utilisées dans le cas de l'oxyde de silicium. Hélas, et ce malgré les recherches intenses menées sur le sujet [16, 25, 30], la réalisation de ces dispositifs se heurte encore au même problème qu'ont rencontré pendant 35 ans les premiers concepteurs de MOSFET : la difficulté de faire des interfaces isolant/Si de bonne qualité, ne dégradant pas les propriétés de transport des porteurs à travers le canal et ne donnant pas lieu à des états d'interface préjudiciables à l'efficacité de la commande par la grille.

PROBLÈMES LIÉS AU DOPAGE

Une autre sérieuse difficulté dans la mise au point des nanomOS réside dans la réalisation des différents dopages (canal et caissons) nécessaires pour contrer les effets de canal court. D'une part, la réalisation de profils de dopage complexes (dopage rétrograde, halos et poches, caractère abrupt du profil de dopage entre caissons source/drain fortement dopés et canal faiblement dopé) dans des dispositifs de plus en plus petits se révèle technologiquement de plus en plus difficile, notamment si l'on désire une parfaite reproductibilité d'un transistor à l'autre afin d'éviter la dispersion des caractéristiques.

D'autre part, la notion même de dopage devient fortement discutable pour des dimensions aussi faibles. En effet, pour un substrat dopé à 10^{18} atomes/cm³, un canal mesurant

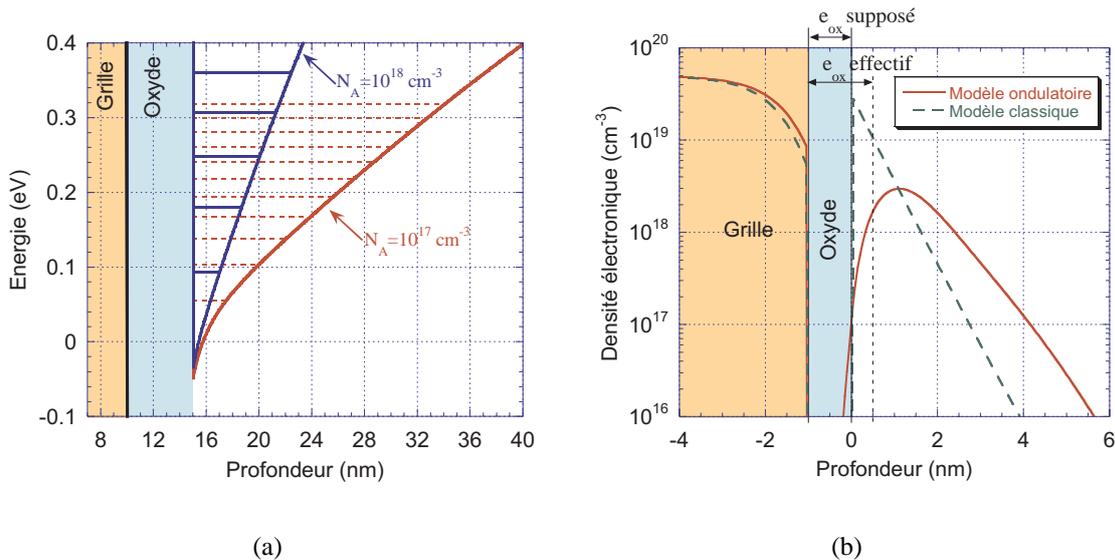


FIG. 1.14. Niveaux d'énergie dans la couche d'inversion d'une structure MOS pour deux niveaux de dopage de substrat [23] ($N_A = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). (b) Profil de concentration des électrons dans une capacité MOS calculé en incluant (trait plein) ou non (tirets) les effets de confinement quantique : le dopage (N) du polysilicium est de $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et le dopage (P) du silicium est de 10^{18} cm^{-3} , la tension de grille étant de 0.3 V [9].

$20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$ ne comporte, en moyenne, que 8 impuretés. Dans ces conditions, la notion de dopage continu et homogène semble bien difficile à concevoir. Il est ainsi fort probable que le caractère discret des impuretés ionisées prenne une grande importance [3, 4]. C'est pourquoi la réduction globale des transistors ne peut s'effectuer sans une compréhension fine de la physique ayant lieu à de telles échelles [5].

PHÉNOMÈNES QUANTIQUES DANS LE CANAL

Comme nous venons de le voir précédemment, les nanoMOS se caractérisent notamment par l'apparition de phénomènes de nature quantique jusqu'alors inexistantes ou tout du moins dans une large part négligeables. Ainsi, outre le passage des électrons par effet tunnel à travers la grille, il apparaît aussi une quantification des niveaux d'énergie dans le canal de conduction (Fig. 1.14a). En effet, avec l'augmentation du dopage de canal dans les transistors, le puits de potentiel de confinement dans lequel circulent les porteurs devient de plus en plus étroit, augmentant par là même l'écart entre les différents niveaux d'énergie, comme l'illustre la figure 1.14a. Cet effet modifie, en particulier, la position du maximum de densité des porteurs qui se trouve décalée d'environ 1 nm de l'interface entre l'oxyde et le semi-conducteur (Fig. 1.14b). Il en découle une capacité MOS effective plus faible que celle prévue théoriquement et par conséquent une sous-estimation de la tension de seuil V_T par surestimation de l'efficacité de la grille [9].

Si, jusqu'à maintenant, nous n'avons parlé que des transistors MOS, force est de constater que d'autres composants dérivant de la technologie MOS souffrent aussi de la réduction de la taille des dispositifs. C'est notamment le cas des mémoires FLASH, objets de la sous-section suivante

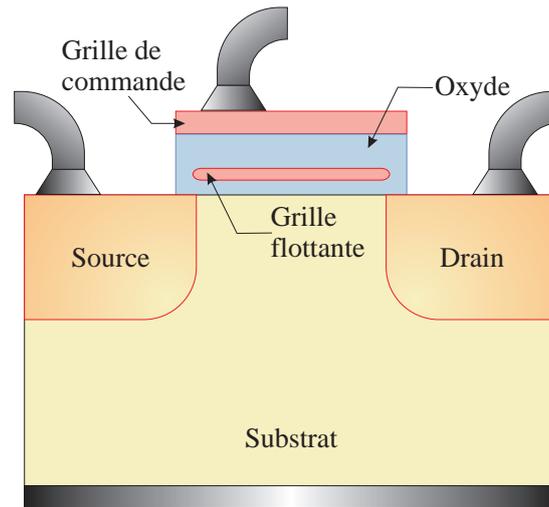


FIG. 1.15. Coupe schématique d'une cellule mémoire FLASH.

II-C Le cas des mémoires FLASH

Porté par l'envolée du marché du stockage sur les nouveaux appareils électroniques numériques (appareils-photos numériques, baladeur MP3,...), le marché des mémoires non volatiles de type FLASH⁴ a actuellement le vent en poupe. Dans ce type de mémoire, programmable et effaçable par l'utilisateur, on cherche à stocker de façon permanente l'information, même en l'absence d'alimentation électrique. Une structure MOSFET à laquelle on a adjoint une grille flottante en silicium polycristallin se prête particulièrement bien à ce type d'utilisation (Fig. 1.15). Lors de la programmation de la mémoire, une impulsion de tension de valeur élevée est appliquée sur la grille de commande de façon à charger (ou décharger) la grille flottante. Le passage des porteurs de charge s'effectue par effet tunnel Fowler-Nordheim depuis le substrat de silicium ; ceci explique les fortes tensions (typiquement 12 V) nécessaires lors de la programmation. La lecture s'effectue ensuite simplement à l'aide du courant source-drain déterminant l'état bloqué ou passant du transistor.

L'amélioration de ce type de dispositif passe par une augmentation de la densité d'intégration, une augmentation des vitesses de programmation (une dizaine de microsecondes pour l'écriture et quelques millisecondes pour l'effacement à l'heure actuelle) et de lecture tout en gardant des temps de rétention les plus importants possibles (quelques dizaines d'années aujourd'hui). Bien entendu, compte tenu de cette structure très proche des MOSFET, l'amélioration de ce type de mémoire en termes de rapidité de lecture et de densité d'intégration passe par la réduction des longueurs de grille. Pourtant, tout comme ces derniers, les mémoires FLASH vont subir les effets néfastes de canal court. En outre, le courant tunnel de grille revêt une importance capitale dans le cas des mémoires puisqu'il est à l'origine de la perte rapide des charges stockées sur la grille flottante (*i.e.* de l'information) et donc de la diminution catastrophique du temps de rétention.

4. plus exactement les mémoires EEPROM FLASH (*Electrical Erasable Programmable Read Only Memory*).

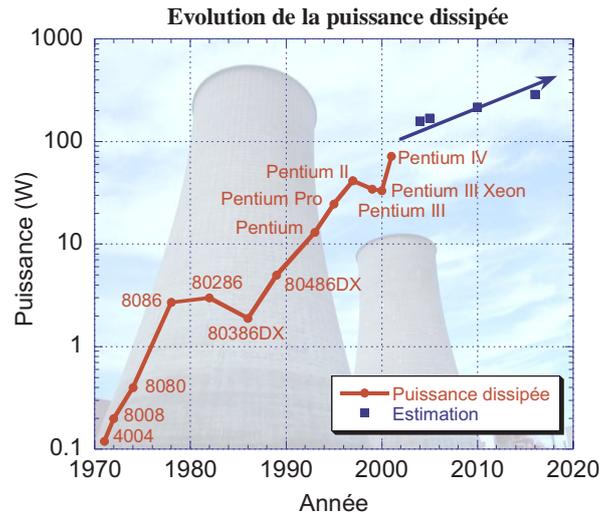


FIG. 1.16. Évolution de la puissance dissipée dans les microprocesseurs Intel depuis le 4004 ainsi que celle prévue pour les prochaines années [18].

II-D Énergie, facture EDF et... entropie

Revenons maintenant sur un problème récurrent, tout juste effleuré dans les sous-sections précédentes et qui, pourtant, prend une place de plus en plus importante dans les circuits CMOS actuels et à venir : la puissance dissipée (cf. Fig. 1.16). Cette puissance peut se décomposer en trois parties :

- Une partie provient des courants I_{OFF} circulant en régime bloqué dans le transistor. Comme nous l'avons vu, les effets de canal court et les nouveaux phénomènes quantiques (courant de fuite par effet tunnel) contribuent à l'augmentation du courant I_{OFF} . Les solutions présentées dans les sous-sections précédentes, permettent donc, dans une certaine mesure, de réduire cette composante de la puissance dissipée.
- Une autre partie provient du courant dit de court-circuit. En principe, la force de la logique CMOS réside dans la non-conduction des transistors P et N simultanément afin d'éviter de court-circuiter l'alimentation. Néanmoins, avec l'augmentation des fréquences des signaux logiques, les marches de potentiel deviennent de moins en moins abruptes et le temps durant lequel les transistors N et P sont conjointement en conduction n'est plus négligeable devant le temps d'une commutation. Ce phénomène reste encore faible mais doit être maîtrisé.
- Enfin, la plus grande partie de la puissance dissipée — même si, relativement à la dissipation totale, cette contribution diminue — est d'origine dynamique et provient de l'énergie nécessaire à la charge et à la décharge des capacités équivalentes du circuit (cf. inverseur CMOS). Intéressons-nous de plus près à cette partie de la puissance dissipée...

Tout d'abord, quantifions l'énergie nécessaire à une porte logique pour charger la capacité équivalente C que celle-ci voit à sa sortie (la tension aux bornes du condensateur

varie de 0 V à V_{DD}) Signalons dès à présent que cette énergie de charge va revêtir une importance capitale dans le reste de ce mémoire...

$$\mathcal{E} = \int V(t)I(t) dt = \frac{1}{C} \int q(t)dq = \frac{Q^2}{2C} = \frac{CV_{DD}^2}{2}. \quad (1.7)$$

On montrerait de la même manière que l'énergie correspondant à la décharge du condensateur est strictement identique à l'énergie de charge. La puissance dissipée au cours d'un cycle charge/décharge durant une période T d'horloge de fréquence $f = 1/T$ vaut par conséquent pour une porte

$$P_{\text{dyn}} = CV_{DD}^2 f. \quad (1.8)$$

Soit une énergie dissipée pour N_p portes

$$P_{\text{dyn}} = N_p CV_{DD}^2 f. \quad (1.9)$$

Cette dernière expression illustre parfaitement la tendance actuelle qui consiste à utiliser un système de ventilation de plus en plus efficace (et imposant !) dans les micro-ordinateurs personnels : la course à la fréquence et au nombre de transistors par puce, qui vise à améliorer la puissance de calcul, augmente parallèlement la puissance dissipée.

En fait, nous nous rendons compte qu'un circuit logique en technologie CMOS travaille à *énergie* constante (celle nécessaire pour charger et décharger les capacités équivalentes), il convient par conséquent de minimiser cette énergie. Une solution simple repose sur la baisse des tensions d'alimentation, qui va, en outre, dans le sens de la diminution des épaisseurs d'oxyde. Certes, l'utilisation de tensions plus faibles limite dans une certaine mesure l'augmentation de la puissance dissipée qui ne cesse de s'accroître depuis une dizaine d'années (cf. Fig. 1.16). Toutefois, cette solution reste insuffisante et ne parvient même pas à stabiliser sa progression. En outre, les tensions d'alimentation ne peuvent être réduites à volonté, celles-ci doivent être suffisantes pour distinguer les différents états des signaux logiques dans le bruit électronique présent dans le circuit. Loin d'être un problème mineur, l'augmentation inquiétante de la puissance dissipée pourrait peut-être supplanter dans les prochaines années les problèmes liés à la réduction de taille des transistors en technologie CMOS dans les circuits intégrés logiques.

Posons-nous alors la question de savoir si les technologies employées sont, par essence, efficaces en termes de puissance consommée⁵. Prenons par exemple le cas d'une porte NAND et essayons de déterminer l'énergie minimum que l'on devrait dépenser pour que cette porte fonctionne. Le basculement de la porte peut être considéré comme un processus amenant un état d'entrée comprenant 2 bits à un état de sortie à 1 bit. Ce processus induit une perte d'énergie ΔU quantifiable par la première identité thermodynamique

$$\Delta U = \Delta F + T \Delta S, \quad (1.10)$$

où ΔF représente la variation d'énergie libre du système, c'est-à-dire la fraction de l'énergie totale qui peut être récupérée de manière réversible (afin de fournir ultérieurement du travail), et ΔS la variation d'entropie liée à l'énergie $T \Delta S$ perdue par le système (et irrécupérable). Si nous pouvions concevoir un système parfait, économisant l'énergie en la récupérant pour la réutiliser (par l'intermédiaire d'inductance de stockage par exemple), la consommation d'une porte NAND « idéale » ne serait donc que de $T \Delta S$. Sachant qu'il

5. Le présent paragraphe ne représente qu'un rapide survol de l'extraordinaire chapitre 5 de la référence [14] et des travaux de CHARLES H. BENETT [6] menant au concept de logique réversible.

existe deux états finals (\emptyset ou 1 en sortie) pour 4 états initiaux ($\emptyset\emptyset$, $\emptyset 1$, $1\emptyset$ et 11), il y a perte globale d'information et donc diminution de l'entropie statistique

$$\Delta S = k_B \ln(2) - k_B \ln(4) = -k_B \ln(2). \quad (1.11)$$

Il en résulte qu'une porte NAND « idéale » dissipe au minimum l'énergie $\ln(2)k_B T$ sur un cycle en compensation de la perte d'information et ce quelle que soit sa méthode de réalisation.

Quid de nos transistors ? Si nous prenons un micro-processeur pentium 4 qui, grossièrement, consomme 100 W dans 1 million de portes logiques à 1 Ghz, nous pouvons évaluer les pertes d'une porte logique à $10^7 \sim 10^8 k_B T$ bien au delà de la valeur seuil théorique. Comparés aux quelques $100k_B T$ /bit nécessaires à l'ADN pour se copier en ARN-messager⁶, les $10^7 k_B T$ des transistors font pâle figure. Pourquoi une telle différence et comment la réduire ?

Pour nous aider à répondre à cette question, effectuons un petit calcul simple de la puissance P dissipée par un transistor NMOS. Approximativement, nous allons l'évaluer par $P = R_c I^2$, où I correspond au courant circulant entre source et drain et $R_c = L_G / (\sigma S)$ quantifie la « résistance » du canal d'électrons de longueur L_G , de surface S et de conductivité σ . Cette conductivité s'exprime en fonction de la densité électronique n (dont une expression approchée peut être donnée par $N / (L_G S)$, où N représente le nombre d'électrons libres dans le canal) et de la mobilité μ_n des électrons par la relation $\sigma = e n \mu_n$ [128, 130]. La mobilité μ_n , quant à elle, quantifie la facilité avec laquelle les électrons se meuvent en présence d'un champ électrique \vec{E} . Ainsi, si nous décomposons la vitesse des électrons en une composante de dérive \vec{v}_d liée à leur mouvement global sous l'effet du champ électrique et en une composante \vec{v}_{col} associée au mouvement erratique des porteurs sous l'effet de l'énergie thermique ou des différentes collisions, nous pouvons écrire que $\vec{v}_d = -\mu_n \vec{E}$ tandis que l'énergie cinétique $m \vec{v}_{col}^2 / 2$ (m étant la masse effective des électrons dans le canal) peut être évaluée par l'énergie thermique $3k_B T / 2$. De plus, la mobilité est reliée au temps moyen $\tau_{col} = l_{col} / v_{col}$ (avec l_{col} libre parcours moyen) entre deux collisions successives subies par les porteurs par $\mu_n = e \tau_{col} / m$ [128, 130]. Nous en déduisons alors l'expression de R_c :

$$R_c = \frac{L_G}{\sigma S} = \frac{L_G^2}{N e \mu_n} = \frac{L_G^2 m}{e^2 N \tau_{col}} = \frac{L_G^2 \tau_{col} 3k_B T}{e^2 N l_{col}^2}. \quad (1.12)$$

Le courant I circulant dans le transistor est obtenu à partir de la densité de courant $\vec{j} = -e n \vec{v}_d$ dans le canal ($I = j S$) de sorte qu'en remplaçant n par $N / (S L_G)$ et en introduisant le temps Δt nécessaire à un électron pour traverser le canal de longueur L_G ($\Delta t \approx L_G / v_d$) on trouve

$$I = \| -e n \vec{v}_d S \| = \frac{N e}{L_G} v_d = \frac{N e}{\Delta t}. \quad (1.13)$$

Ainsi, pouvons-nous écrire finalement une expression de la puissance dissipée dans le transistor

$$P = R_c I^2 = \frac{N L_G^2 \tau_{col} 3k_B T}{l_{col}^2 \Delta t^2} = N \cdot \left(\frac{L_G}{l_{col}} \right)^2 \cdot \left(\frac{\tau_{col}}{\Delta t} \right)^2 P_{col}, \quad (1.14)$$

où nous avons posé $P_{col} = 3k_B T / \tau_{col}$, qui représente une puissance liée aux phénomènes d'interactions. Cette dernière équation nous permet d'entrevoir les différentes possibilités

6. 1 bit représentant une des 4 bases : adenine, thymine, cytosine, guanine.

qui nous sont offertes afin de réduire la consommation des dispositifs aujourd'hui utilisés en micro-électronique :

- l'augmentation de Δt (ou ce qui revient au même : baisser les fréquences d'utilisation) serait une première solution ; mais nous touchons là d'avantage à un problème d'architecture globale des circuits. Il est évident qu'à puissance de calcul égale, il est préférable d'utiliser un circuit mieux conçu et fonctionnant à fréquence réduite ;
- une autre voie envisageable réside dans la diminution drastique de la longueur de grille L_G de façon à ce qu'elle devienne beaucoup plus petite que le libre parcours moyen⁷ $L_G \lesssim l_{col}$, le transport des porteurs de charge s'effectuant alors de manière balistique dans le composant. C'est ce que l'on cherche à faire, par exemple, en employant parallèlement à la réduction de la longueur de grille des matériaux ou des hétérostructures à mobilité (et par conséquent à libre parcours moyen) élevée ;
- enfin, une dernière alternative peut se porter sur la diminution du nombre de porteurs libres N dans le canal. Nous entrons alors dans le domaine de la « mono-électronique » où le passage du courant résulte d'un transport *individuel* des porteurs et dont les composants à blocage de Coulomb traités dans ce mémoire sont les dignes représentants.

C'est pourquoi, au vu de l'ensemble des problèmes actuels, et surtout à venir, de l'industrie des transistors MOS, tant du point de vue technologique que théorique, il est nécessaire d'inventer des solutions novatrices et révolutionnaires. Tout comme il y a un demi-siècle, lors de l'avènement de l'électronique sur semi-conducteur(s) au détriment des tubes à vide, on envisage de nouveaux concepts permettant d'améliorer, voire de remplacer la technologie MOS. En particulier, on essaye de profiter des phénomènes quantiques, jusqu'ici parasites, apparaissant à l'échelle nanométrique afin de développer de nouveaux composants. La section suivante présente quelques uns des champs d'investigation, aujourd'hui en pleine effervescence, destinés à améliorer, sinon remplacer les technologies actuelles. Ces nouveaux composants préfigurent, peut-être, ce que sera l'avenir de la nano-électronique.

III Les alternatives possibles

III-A MOSFET non conventionnels

III-A.1 Transistors MOS à hétérojonctions

Un premier concept de nouvelle architecture est issu des techniques d'ingénierie de bande interdite. Celles-ci consistent à associer dans un même dispositif des semi-conducteurs de bandes interdites différentes de façon à créer des discontinuités dans la bande de conduction et/ou de valence. En particulier, des transistors HEMT (*High Electron Mobility Transistor*) à hétérostructure SiGe/Si/SiGe (Fig. 1.17) offrent de très bonnes performances à hautes fréquences [2], conséquences du transport lié à l'architecture HEMT (canal non dopé et bonne interface) et à la forte mobilité des électrons dans un canal de silicium contraint en tension entre deux couches de SiGe [13].

7. Sachant qu'à 300 K, nous avons $v_{col} \approx 10^7$ cm/s et que dans le silicium la mobilité μ_n vaut environ $1000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ le libre parcours moyen peut être évaluée à quelques dizaines de nanomètres.

Dans le cadre de la technologie CMOS, on cherche à exploiter les effets bénéfiques de la contrainte sur le transport afin d'augmenter le courant I_{ON} à l'état passant [12, 20], par exemple, en utilisant un canal SiGe enterré à forte mobilité dans le cas du PMOSFET à hétérostructures Si/SiGe/Si (Fig. 1.18). Il existe ainsi un certain nombre de déclinaisons de ce type de composants (à canal surfacique ou enterré, avec ou sans adjonction de d'atomes de carbone,...), chacune ayant ses avantages et ses inconvénients.

S'il est indéniable que l'utilisation des hétérostructures semble devenir une solution de choix pour améliorer les structures conventionnelles en termes de transport [28], elle ne résout pas vraiment les difficultés engendrées (elle peut même les accentuer dans le cas d'un canal enterré) par les effets de canal court dans des dispositifs de taille nanométrique.

III-A.2 Transistor sur substrat SOI

Une solution nous est apportée par la technologie SOI (*Silicon On Insulator*) dont les très nettes améliorations, en qualité et en coût, la rendent particulièrement attrayante; d'autant plus qu'elle reste compatible avec les technologies CMOS classiques et à hétérostructures Si/SiGe [1]. Cette technologie est, entre autres, utilisée par AMD dans la dernière génération de ses micro-processeurs.

Comme l'illustre la figure 1.19, la technologie SOI consiste à réaliser des transistors sur une fine couche de silicium, dont l'épaisseur peut être de quelques dizaines de nanomètres, voire moins, séparée du substrat par une couche de SiO₂ enterrée (en anglais *buried oxide* soit BOX en abrégé). L'avantage de cette architecture en terme de limitation du courant de fuite volumique par le substrat (cf. section II-A) se révèle évident. Si le film de silicium est, de plus, peu, voire non dopé, il peut être entièrement déserté en porteurs libres à tension de grille nulle, ce qui est également avantageux en ce qui concerne le courant de perçement en surface. Dans un tel dispositif, la tension drain peut cependant induire des effets de canal court conséquents par influence électrostatique à travers l'oxyde enterré (surtout quand l'épaisseur de BOX est importante).

III-A.3 Transistor à grilles multiples

Outre ses avantages dans la limitation des effets de canal court, la technologie SOI a aussi favorisé l'émergence d'architectures dans lesquelles le canal de conduction du transistor est commandé par la même tension de grille sur deux, trois, voire quatre côtés (un schéma de principe du transistor à double grille est présenté en figure 1.20). L'idée repose sur le fait que, si l'épaisseur du film actif de silicium entre les différentes grilles est suffisamment faible, la tension de grille peut commander le volume global de silicium entre la source et le drain. La conduction s'effectuant alors de manière volumique et non plus surfacique, on s'attend à des effets avantageux pour la valeur de I_{ON} . De plus, la prise de contrôle du canal se révélant plus importante, on s'affranchit des effets de canal court liés à l'influence de V_{DS} : la diminution drastique de l'épaisseur d'isolant devient moins cruciale. Les transistors à architecture à grilles multiples font l'objet actuellement de recherches intenses, tant en ce qui concerne la modélisation que de la réalisation. Les dimensions de la zone active étant réduites à moins de quelques dizaines de nanomètres dans toutes les directions, beaucoup de questions se posent sur la physique du transport dans ces dispositifs: importance du transport balistique [27] ou par effet tunnel [24] entre source et drain,... Le point noir de ces dispositifs réside, bien entendu, dans leur fabrication qui nécessite la mise en œuvre de procédés plus que délicats.

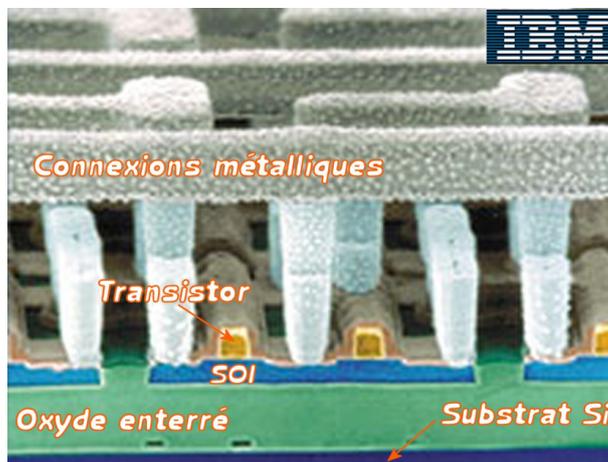


FIG. 1.19. Circuit IBM CMOS en technologie SOI [17].

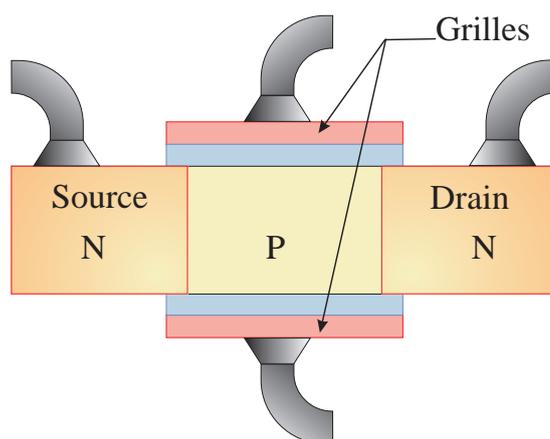


FIG. 1.20. Schéma de principe d'un transistor à double grille.

III-B Composants alternatifs

III-B.1 Électronique moléculaire

L'électronique moléculaire part d'une approche radicalement différente de celle des circuits intégrés classiques où à partir d'une tranche de silicium, on construit des transistors, de quelques nanomètres de dimensions caractéristiques, par gravures successives (approche « *bottom-up* »). En effet, à de telles échelles (Fig 1.21), il semble préférable de procéder par assemblage de constituants de tailles intrinsèquement nanométriques. Un choix tout naturel pour ces constituants de base se porte sur les molécules voire les atomes. Or, si la fabrication atome par atome de nano-composants ne relève plus de la science-fiction grâce à des outils comme le STM (*Scanning Tunneling Microscope* ou microscope à effet tunnel) ou l'AFM (*Atomic Force Microscope* ou microscope à force atomique) il est regrettable qu'elle ne soit reproductible et surtout pas rentable à l'échelle industrielle. Les molécules offrent, elles, l'énorme avantage d'être fonctionnalisables et permettent d'envisager l'autoassemblage, par voie chimique, à peu de frais et en grande quantité de nano-composants.

Si les premiers travaux dans ce domaine de l'électronique datent déjà de 1974, avec la découverte théorique par ARIEH AVIRAM et MARK A. RATNER de propriétés rectificatrices de certaines molécules [31], leur concrétisation se heurte toujours aujourd'hui à la difficulté de synthétiser des molécules jugées intéressantes d'un point de vue théorique, aux difficultés d'interconnexions et à la fragilité des matériaux utilisés face aux agressions extérieures (à commencer par les procédés de fabrication !). Si cette technologie est encore loin d'avoir atteint sa maturité, il n'en reste pas moins que de nombreuses fonctionnalités ont déjà été réalisées avec succès, parmi lesquelles des diodes [38], des interrupteurs, des transistors [36, 37], des mémoires (Fig. 1.22) voire des composants micro-mécaniques comme des moteurs moléculaires.

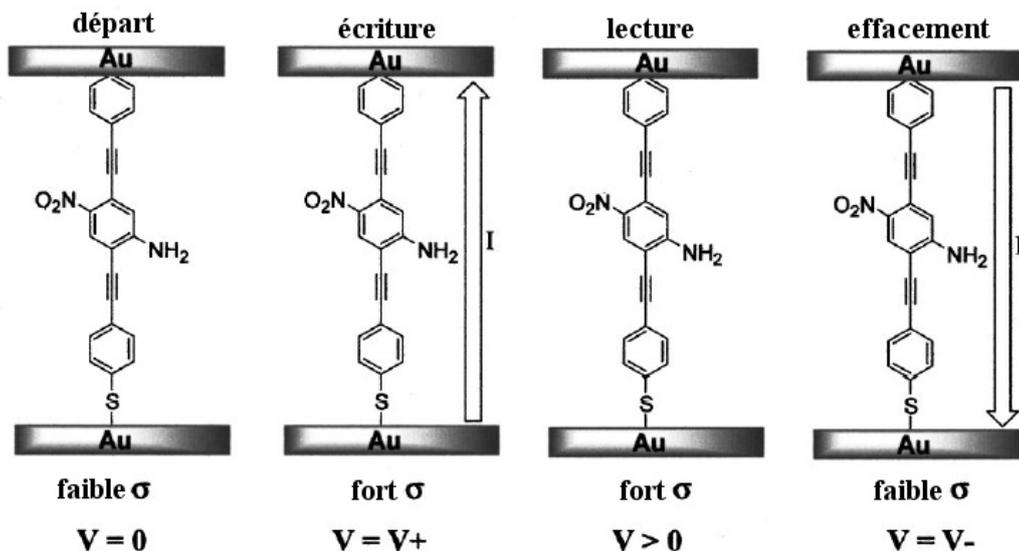


FIG. 1.22. Fonctionnement d'une mémoire composée d'une molécule de 2-amino-4-éthynylphényl-5'-nitro-1-benzenthioate prise en sandwich entre deux électrodes d'or [39]. La conductivité σ de la molécule varie avec la tension V appliquée entre les deux électrodes et montre un effet d'hystérésis.

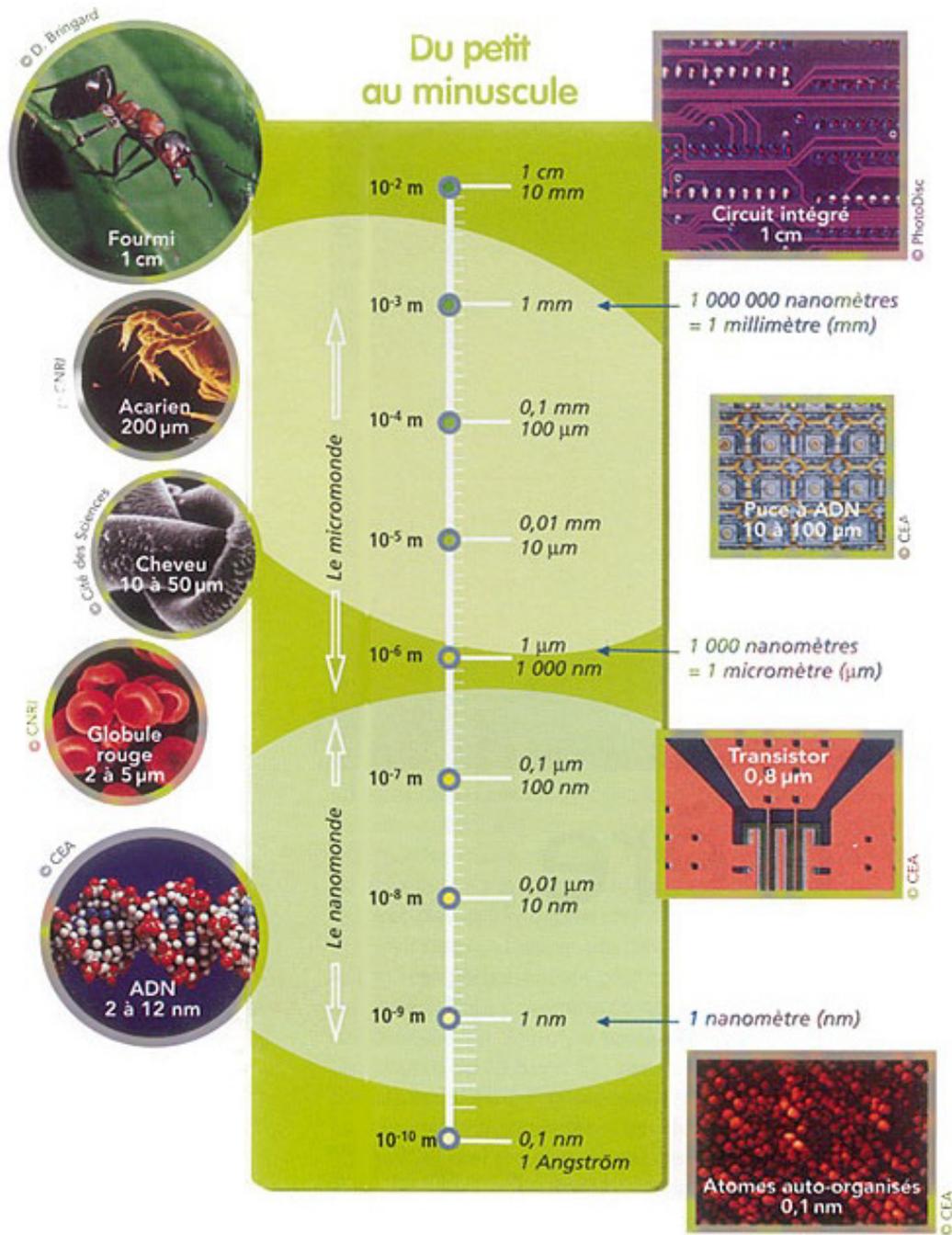


FIG. 1.21. Les ordres de grandeur des dimensions des réalisations humaines en électronique face à celle de la nature [32].

III-B.2 Nanotubes de carbone

Depuis leur découverte en 1991 par SUMIO IIJIMA, les nanotubes de carbone n'ont cessé de passionner les physiciens, toutes disciplines confondues et, notamment, en électronique. Ces cylindres de quelques nanomètres de diamètre (cf. Fig 1.23) et de plus de 100 nm de longueur, sont composés d'un plan de graphite enroulé sur lui-même et dont l'orientation décide du caractère métallique ou semi-conducteur du nanotube. Aidés par l'engouement actuel des industriels pour ce type de technologie, des remplaçants potentiels aux transistors ont été réalisés en laboratoire (Fig. 1.24). Les applications ne se limitent naturellement pas aux transistors et des composants plus complexes tels que des portes logiques simples [34] ou des mémoires [40] ont déjà été réalisés avec succès.

Les nanotubes souffrent toutefois d'un problème délicat lié à leur réalisation : si leur fabrication en grand nombre ne pose aucun souci, les procédés utilisés ne permettent que difficilement d'opérer une sélection des nanotubes produits [33] tant du point de vue de leurs dimensions que du point de vue de leurs propriétés électronique (métallique ou semi-conductrice) et typologique (monoparoi, multiparoi). Tout comme les molécules, les difficultés d'interconnexions avec les électrodes extérieures sont aussi, pour l'heure, un frein à la production industrielle.

III-B.3 Blocage de Coulomb

Parmi les champs de recherche, l'utilisation du caractère quantique de la charge électrique, offre des perspectives très prometteuses. En effet, l'émergence du caractère granulaire de la charge électrique dans le transport des électrons par effet tunnel entre des boîtes quantiques de faibles dimensions (de l'ordre du nanomètre), permet d'envisager la réalisation de remplaçants potentiels pour les transistors ou de cellules mémoire à haute densité d'intégration, très fiables, fonctionnant sous de faibles tensions et ayant la possibilité de stocker plusieurs bits à la fois. Ces nouveaux composants, basés sur le caractère quantique de la charge électrique, utilise à leur profit le phénomène dit de *blocage de Coulomb* permettant le transit des électrons de manière individuelle, afin de contrôler très précisément le courant véhiculé.

En remplaçant ce mode de transport « mono-électronique » dans la problématique présentée en section II-D sur l'énergie dissipée par les circuits intégrés actuels, les composants à blocage de Coulomb devraient permettre de réaliser des économies substantielles en termes de consommation électrique. Les mesures effectuées sur les premières portes logiques, réalisées à partir de composants à blocage de Coulomb, font effectivement état de gains énergétiques de plusieurs ordres de grandeur par rapport à leurs équivalents classiques [55].

Par ailleurs, l'utilisation des dispositifs à blocage de Coulomb à base de silicium semble très avantageuse puisqu'elle permettrait l'apparition, à moyen terme, de technologies hybrides alliant à la technologie CMOS actuelle les avantages de ces nouveaux composants. Une étude théorique apparaît donc de première importance afin de prédire le fonctionnement de ces dispositifs de nouvelle génération. Tel est l'objet du présent mémoire dans lequel nous étudierons les boîtes quantiques en silicium dans le cadre d'une utilisation de type « blocage de Coulomb ».

Avant d'étudier plus avant ces briques élémentaires que sont les boîtes quantiques semi-conductrices, nous allons poursuivre la partie introductive dans le chapitre 2 par une présentation des principes de base du phénomène de blocage de Coulomb en étu-

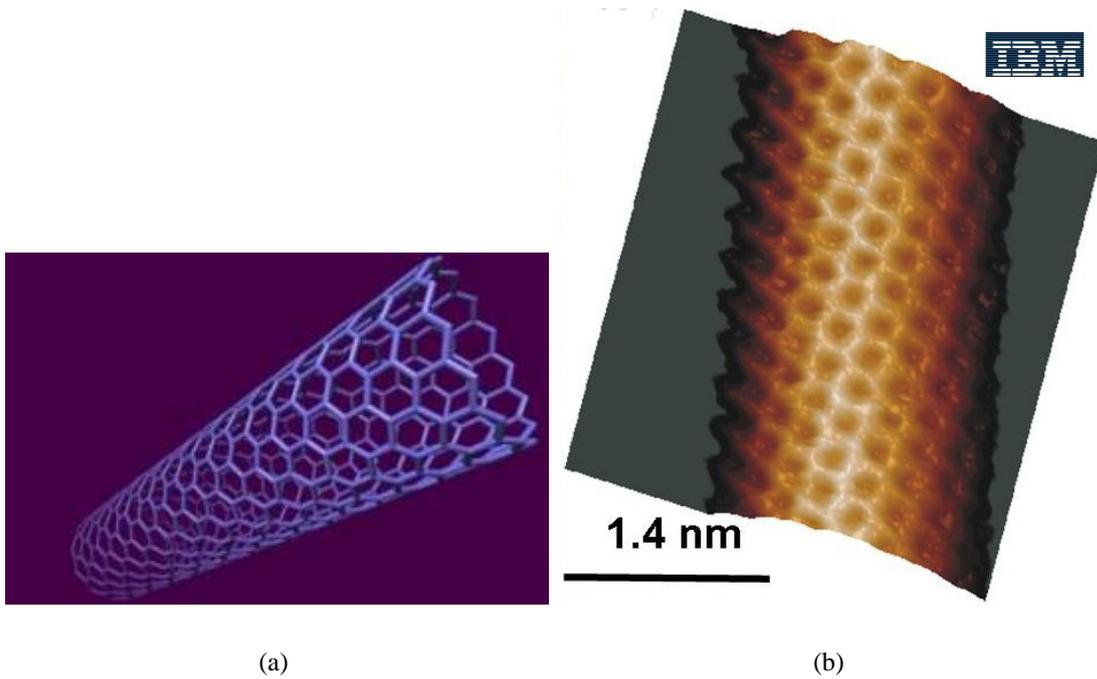


FIG. 1.23. (a) Représentation d'un nanotube de carbone monoparoi. (b) Image STM d'un nanotube de carbone à résolution atomique (IBM) [35].

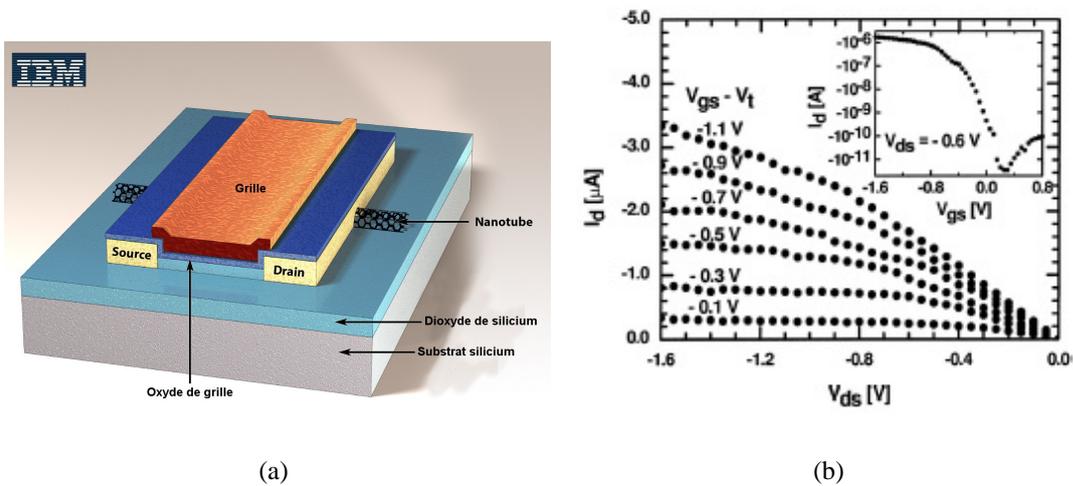


FIG. 1.24. (a) Coupe schematique du transistor à effet de champ à nanotube de carbone d'IBM et ainsi que ses caractéristiques (b) [41, 35].

diant des dispositifs métalliques plus simples à comprendre d'un point de vue théorique. Puis, dans le chapitre 3, nous présenterons quelques réalisations marquantes de dispositifs dont le fonctionnement repose sur le blocage de Coulomb et l'utilisation d'îlots semi-conducteurs.

Chapitre 2

Blocage de Coulomb : origine et théorie

I Condensateurs, charges électriques et ... blocage de Coulomb

I-A Charges et condensateurs

CE N'EST qu'en 1913 que R. A. MILIKAN (1868-1953) met en évidence la quantification de la charge dans son expérience restée célèbre où il mesurait la vitesse de chute de gouttelettes d'huile chargées entre les armatures d'un condensateur. Il a alors découvert que la charge d'une gouttelette variait de manière discrète par sauts de e , $2e$,... De nos jours, la quantification de la charge ne fait aucun doute et se rencontre dans de nombreux domaines de la physique : citons, à titre d'exemple, le bruit de grenaille, présent dans les tubes à vide ou les dispositifs électroniques actuels, qui résulte de la fluctuation, autour de sa valeur moyenne, du flux d'électrons traversant une barrière de potentiel.

Il est pourtant un cas très courant où la quantification de la charge n'intervient pas : il s'agit de la charge (décharge) d'un condensateur. En effet, la charge Q stockée dans un condensateur n'est en aucun cas reliée à un nombre discret de porteurs : elle résulte, comme le montre la figure 2.1, du décalage de l'ensemble des électrons libres par rapport au réseau des ions positifs fixes constituant le métal. Cette charge évolue alors de manière continue en fonction de la tension V appliquée aux bornes du condensateur. De plus, dans une grande majorité des condensateurs utilisés en électronique, cette relation est linéaire comme l'illustre en figure 2.2

$$Q = C \cdot V. \quad (2.1)$$

Le fait d'emmagasiner une charge Q dans un

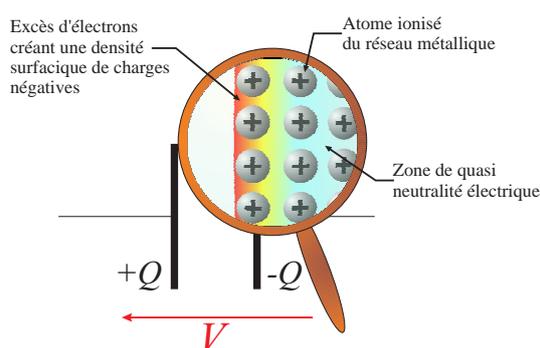


FIG. 2.1. La charge d'un condensateur classique varie de manière continue car elle résulte du déplacement du gaz d'électrons par rapport au réseau des ions.

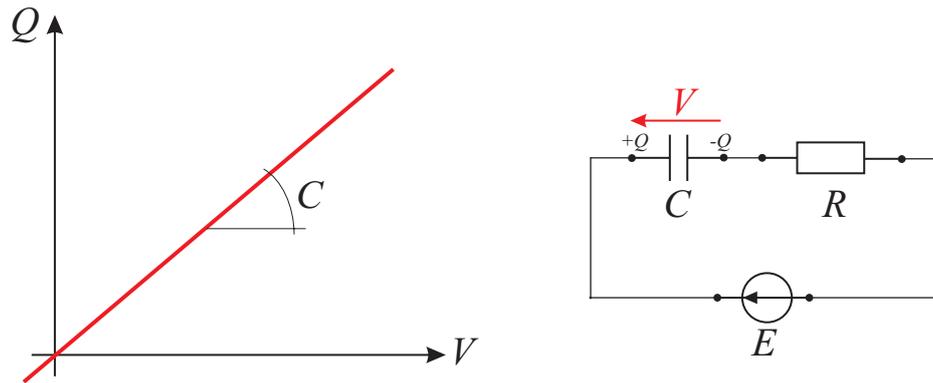


FIG. 2.2. Le caractère continu de la charge stockée dans un condensateur classique induit la continuité de la caractéristique $Q(V)$: l'aspect particulier de la charge électrique se trouve dissimulé par l'aspect collectif du gaz électronique.

condensateur requiert une certaine énergie, appelée énergie électrostatique \mathcal{E} et définie par :

$$\mathcal{E} = \int_0^{+\infty} V(t) I(t) dt \quad (2.2)$$

\parallel \parallel
 q/C dq/dt

Soit si $q = 0$ à $t = 0$ et $q = Q$ à $t = \infty$:

$$\mathcal{E} = \frac{Q^2}{2C}. \quad (2.3)$$

Un condensateur classique se révèle donc incapable d'exhiber le moindre effet lié au caractère granulaire de la charge électrique. Pour espérer tirer avantage de l'aspect quantifié de celle-ci, il faudrait que le caractère particulier de l'électron se manifeste et prenne le pas sur le caractère collectif. À cette fin, nous allons placer une jonction tunnel en amont du condensateur ; le rôle de cette jonction sera de « filtrer » les électrons de sorte qu'ils ne passent que un par un.

I-B Caractère quantique de la charge : condensateur quantique

Étudions la structure présentée en figure 2.3 où la présence de la jonction tunnel permet de charger le condensateur électron par électron. Par la suite, nous nommerons ce dispositif *condensateur quantique* afin de le différencier de son homologue « classique ». Notons que l'épaisseur de cette jonction tunnel s'avère un paramètre clé du système puisqu'elle doit être ajustée de façon à permettre un passage *séquentiel* des électrons tout en conservant une probabilité de transfert non négligeable.

Chaque électron entrant dans le condensateur apportant une énergie électrostatique $\bar{e}^2/2C$, l'énergie interne du dispositif ne peut que progresser par « sauts » avec la charge comme le montre la figure 2.4. Pour qu'un électron puisse, par effet tunnel, charger le condensateur, il faut donc que son énergie (fournie par la tension appliquée aux bornes du composant) soit suffisante pour augmenter l'énergie interne de $\bar{e}^2/2C$. Nous en déduisons que la charge stockée dans le condensateur ne peut, elle aussi, qu'évoluer en marches d'escalier en fonction de la tension (Fig. 2.5). À chaque seuil de tension V_i , les électrons ont

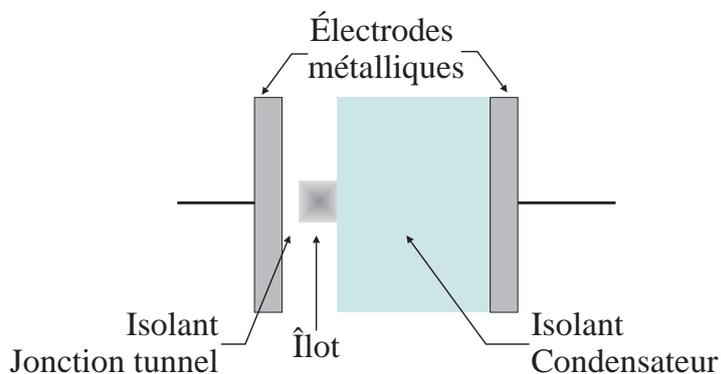


FIG. 2.3. Schéma de principe d'un condensateur « quantique ». Une jonction tunnel permet le passage des électrons un par un.

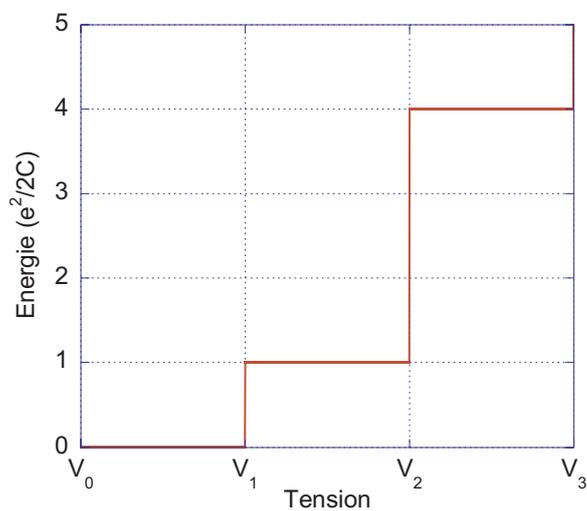


FIG. 2.4. Contrairement à son homologue classique, le condensateur quantique voit son énergie électrostatique évoluer par paliers en fonction de la tension, du fait du caractère particulier du transport des électrons.

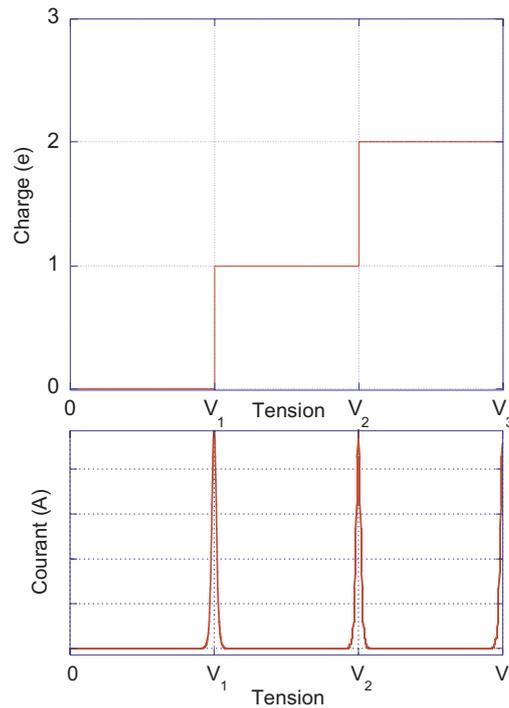


FIG. 2.5. L'évolution de la charge d'un condensateur quantique évoluant par paliers avec la tension, la caractéristique courant/tension est formée de pics de courant (théoriquement infiniment fins) aux différentes tensions de seuil.

acquis une énergie $(i\bar{e})^2/2C$ suffisante pour charger le condensateur avec au plus i électrons. Il s'ensuit qu'à chaque tension V_i correspond un pic de courant associé au passage d'un nouvel électron dans le condensateur par effet tunnel (Fig. 2.5).

Nous constatons, au vu de ces caractéristiques bien particulières, qu'il peut être avantageux d'exploiter ce phénomène de blocage des charges, dénommé *blocage de Coulomb* du fait de son origine liée à l'interaction électrostatique entre les électrons. En effet, nous pouvons supposer que des dispositifs utilisant de tels effets pourraient gagner en contrôle, les porteurs de charge transitant d'une manière précise, dépendant de la tension appliquée. Nous pouvons aussi, dès à présent, imaginer que le contrôle précis de la charge stockée dans le condensateur pourrait être propice à l'utilisation du blocage de Coulomb dans des dispositifs à logique multi-niveaux. Par exemple, l'utilisation du blocage de Coulomb dans les mémoires de type FLASH pourrait se révéler particulièrement intéressante, non seulement afin de conserver la charge stockée plus longtemps grâce au phénomène de blocage de charges, mais aussi dans l'optique de sauvegarder plusieurs bits sur une même cellule mémoire (en augmentant par là même la densité d'intégration).

Toutefois, nous allons voir dans le paragraphe suivant qu'afin de fonctionner convenablement, les dispositifs à blocage de Coulomb doivent être suffisamment petits pour que le phénomène de charge/décharge du condensateur quantique soit effectivement contrôlé par la tension appliquée et non par l'énergie thermique ambiante.

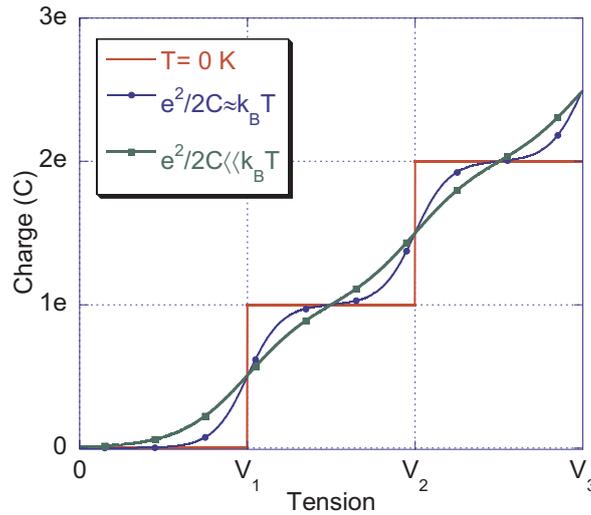


FIG. 2.6. Évolution de la charge du condensateur quantique en fonction de la tension appliquée dans le cas où $\bar{e}^2/2C \gg k_B T$, $\bar{e}^2/2C \approx k_B T$ et $\bar{e}^2/2C \ll k_B T$. Nous remarquons que l'augmentation de la température a pour conséquence la disparition du caractère discontinu de la courbe au profit d'un caractère semblable à celui d'un condensateur classique.

I-C Effet de la température et taille des dispositifs

La caractéristique charge/tension présentée en figure 2.5 n'est valable qu'à la seule condition que le quantum d'énergie électrostatique $\bar{e}^2/2C$ soit très supérieur à l'énergie thermique, quantifiable par $k_B T$. Dans le cas où $\bar{e}^2/2C \lesssim k_B T$, ce n'est plus la tension appliquée aux bornes du composant qui va gouverner l'apport d'énergie nécessaire aux électrons pour passer dans le condensateur mais l'énergie thermique qui, par essence, est un processus aléatoire. L'utilisateur perd, dans ce cas, tout contrôle sur l'apport des charges au condensateur. En moyenne, nous retrouvons alors une caractéristique charge/tension dont les paliers disparaissent au fur et à mesure que la valeur de la température T augmente (Fig. 2.6).

Pour voir apparaître le phénomène de quantification, il est, par conséquent, nécessaire que

$$\boxed{\frac{\bar{e}^2}{2C} \gg k_B T}. \quad (2.4)$$

Une application numérique approximative à température ambiante ($T = 300K$) nous donne comme contrainte sur la valeur de la capacité

$$\frac{\bar{e}^2}{2C} \gg k_B T \Rightarrow C \ll \frac{\bar{e}^2}{2k_B T}, \quad (2.5)$$

c'est à dire l'atto-Farad comme ordre de grandeur ($1 \text{ aF} = 10^{-18} \text{ aF}$)

$$\boxed{C \ll 1 \text{ aF}}. \quad (2.6)$$

Si nous essayons de déterminer les dimensions caractéristiques associées au condensateur, que nous modéliserons par un condensateur plan (de surface S et d'isolant d'épaisseur e_{ox}

et de permittivité relative ε) de sorte que

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{e_{\text{ox}}} \sim \varepsilon_0 d, \quad (2.7)$$

nous obtenons comme taille caractéristique d du système

$$d \lesssim 10 \text{ nm}. \quad (2.8)$$

En fait, nous verrons, plus tard, dans le cadre de l'étude d'une structure plus complexe comportant deux jonctions tunnel, que les latitudes quant au choix des dimensions du dispositif sont encore plus contraignantes. En effet, du fait de la présence de ces deux jonctions tunnel, l'épaisseur e_{ox} de l'isolant devra être comprise entre 1 nm et 3 nm afin de permettre aux électrons de passer un par un par effet tunnel avec une probabilité non négligeable. Il incombe alors à la surface S du condensateur d'être inférieure à la dizaine de nm^2 .

Nous constatons donc que les dimensions caractéristiques du système se doivent d'être de taille nanométrique afin d'espérer observer les phénomènes liés à la quantification de la charge. Bien entendu, à de telles dimensions, les processus physiques sont très différents de ceux rencontrés dans notre monde macroscopique. Il faut en particulier prendre en compte le caractère ondulatoire des particules à cette échelle ; ainsi dénomme-t-on souvent l'îlot *boîte quantique* pour traduire la quantification des niveaux pouvant avoir lieu en son sein. Pour l'instant, nous ne tiendrons pas compte de ces effets dans notre modèle « capacitif », toutefois, il faut bien garder à l'esprit que les phénomènes ondulatoires existent (ne serait-ce que pour comprendre le passage tunnel des électrons) et qu'ils revêtent une grande importance que nous détaillerons dans les chapitres suivants.

Le condensateur quantique restant relativement limitée du point de vue des applications envisageables, nous allons étudier une structure un peu plus complexe déjà évoquée dans le paragraphe précédent : la structure MIMIM (Metal–Insulator–Metal–Insulator–Metal), qui nous permettra d'entr'apercevoir l'énorme potentiel qu'apporterait le blocage de Coulomb dans un domaine comme l'électronique.

II Blocage de Coulomb dans une structure MIMIM

II-A Description phénoménologique

Le schéma de la structure MIMIM est présenté en figure 2.7. Ce composant se distingue du condensateur quantique précédent par l'adjonction d'une deuxième jonction tunnel permettant le passage des électrons de part et d'autre du dispositif afin de créer un courant non nul sur toute une plage de tension.

Pouvons-nous toujours décrire ce dispositif comme le condensateur précédent ? La réponse est affirmative et étroitement liée au caractère dual d'une jonction tunnel. En effet, si nous raisonnons d'un point de vue ondulatoire, nous pouvons dire qu'une barrière possède un coefficient de transmission lié au pourcentage d'électrons qu'elle filtre. Si nous raisonnons maintenant d'un point de vue particulaire, nous pouvons aussi dire, qu'au cours du temps, les électrons « tapant » contre la jonction tunnel possèdent une certaine probabilité

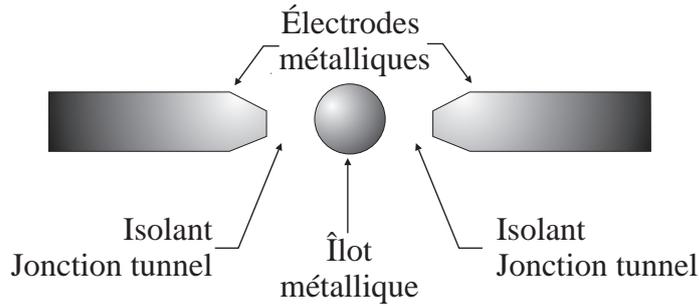


FIG. 2.7. Schéma de principe d'une structure MIMIM. L'adjonction de la seconde jonction tunnel par rapport au condensateur quantique permet le passage d'un courant continu le long du dispositif.

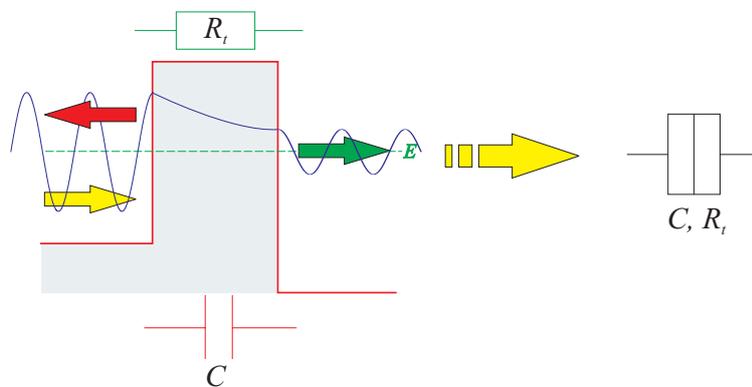


FIG. 2.8. Schéma électrique d'une jonction tunnel. Celui-ci traduit le caractère dual d'une telle jonction : à la fois résistif et capacitif.

de passer ou d'être réfléchis (nous pouvons voir cela comme le théorème d'ergodicité appliqué à la jonction tunnel). Pour un électron, la jonction tunnel possède donc un double comportement : soit celle-ci est passante et va permettre le passage d'un courant, l'électron percevra alors cette jonction comme une résistance¹ dont la valeur va dépendre de la facilité qu'a l'électron à la traverser, soit la jonction bloque l'électron et celui-ci percevra alors l'ensemble métal-oxyde-métal comme une capacité classique. De même qu'il existe une dualité onde/corpuscule, il existe une dualité résistance/condensateur d'une jonction tunnel : ni vraiment totalement résistance, ni vraiment totalement condensateur, ni vraiment les deux en même temps.

C'est donc tout naturellement que nous modélisons une jonction tunnel, dont le schéma électrique est présenté en figure 2.8, par un condensateur dont le rôle consiste à décrire les phénomènes de blocage de Coulomb liés à l'énergie de charge associée à une résistance équivalente traduisant le transport des porteurs par effet tunnel à travers l'oxyde. Toutefois, avant d'aller plus avant dans la modélisation de ce dispositif, essayons tout d'abord d'expliquer de manière phénoménologique ce qui se passe.

1. La notion de résistance doit être ici comprise dans son sens le plus large. Il n'y a notamment aucune raison que cette résistance soit une constante.

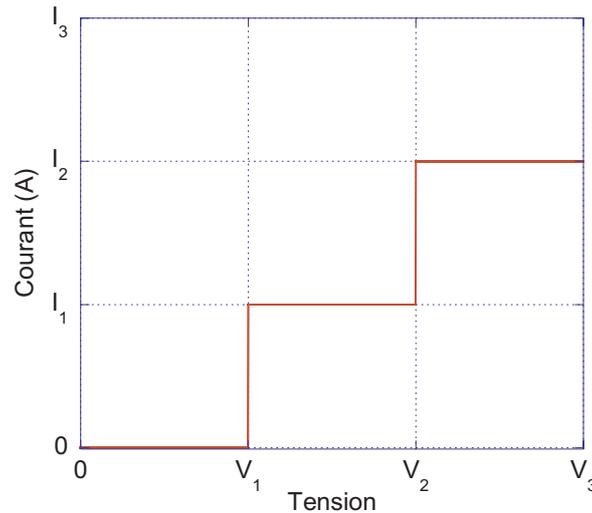


FIG. 2.9. Caractéristique courant/tension qualitative d'une structure MIMIM. Chaque palier correspond à la possibilité de stocker un électron supplémentaire dans l'îlot.

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Si la tension appliquée est trop faible, l'électron n'a pas assez d'énergie pour traverser la barrière et venir charger le condensateur équivalent. L'électron ne pouvant rester dans un état stable dans l'îlot métallique, le courant aux bornes du composant est donc nul.

$$I = 0 \quad (2.9)$$

Le blocage de Coulomb nous offre donc l'opportunité de contrôler précisément la tension de seuil V_1 (directement reliée à la valeur de la capacité du condensateur équivalent) à partir de laquelle un courant passe dans le dispositif.

Si $V_1 < |V| < V_2$: cette fois, un électron peut rentrer, par effet tunnel, dans l'îlot ; néanmoins, l'augmentation de l'énergie électrostatique, ainsi stockée dans le condensateur équivalent, empêche la traversée d'un second électron. L'électron stocké peut, quant à lui, s'échapper *via* la deuxième jonction tunnel. L'îlot donc vide a, à nouveau, la possibilité de se recharger avec un nouvel électron : il y a alors création d'un courant par passage des électrons un à un dans l'îlot. Bien entendu, cette description ne reste vraie que si la tension appliquée reste inférieure à une certaine tension de seuil V_2 à partir de laquelle l'énergie des électrons est suffisante pour charger le condensateur avec deux électrons.

Si $V_2 < |V| < V_3$: les électrons ont suffisamment d'énergie pour passer deux à deux à travers le composant : grossièrement, la valeur du courant est doublée par rapport au cas précédent. Cette description n'est valable que dans la limite où la tension reste inférieure à une tension de seuil V_3 à partir de laquelle peuvent être stockés simultanément trois électrons dans l'îlot. Et ainsi de suite...

Nous en déduisons que, qualitativement, le courant évolue par paliers en fonction de la tension appliquée, comme le représente la figure 2.9. Notons que, pour effectivement

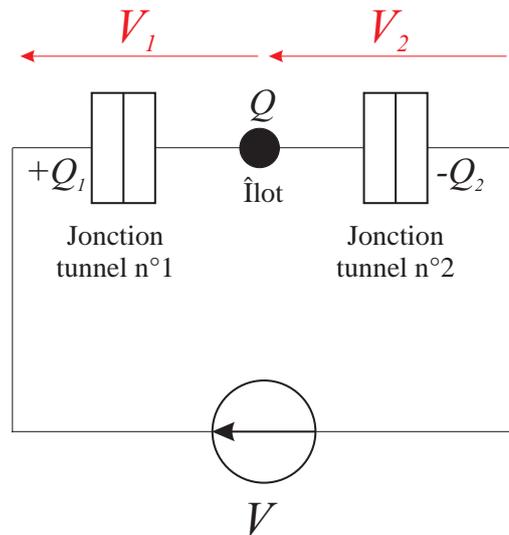


FIG. 2.10. Schéma électrique équivalent d'une structure MIMIM soumise à une tension V .

voir nettement la structure en marches d'escalier, il faut dissymétriser la structure en rendant, par exemple, la jonction tunnel par laquelle rentrent les électrons plus passante que celle par laquelle ils sortent. En effet, pour que l'effet de blocage de charges ait effectivement lieu, il faut que les électrons, stoppés par la jonction la moins transparente, restent suffisamment longtemps dans l'îlot afin de créer l'énergie électrostatique nécessaire au blocage.

Tout ce que nous venons de voir reste très qualitatif ; en particulier, nous ne connaissons pas plus les valeurs des tensions seuils que la valeur de la capacité équivalente du dispositif : il nous faut aller plus loin dans la description.

II-B Modélisation électrique : comportement statique

Comme nous l'avons expliqué précédemment, une manière de modéliser une jonction tunnel est de la considérer comme un condensateur et/ou une résistance afin de tenir compte à la fois du blocage de Coulomb et du passage des électrons par effet tunnel. Il est bien évident qu'un tel modèle reste limité puisqu'il ne décrit qu'approximativement la nature quantique des phénomènes physiques ayant lieu dans le composant. Toutefois, pour une première approche quantitative, il offre comme avantage sa simplicité de mise en œuvre, l'étude de la structure MIMIM revenant à s'intéresser au circuit équivalent de la figure 2.10. Nous reviendrons, ensuite, dans la section III sur le domaine de validité d'un tel modèle.

La méthode présentée ici est une méthode très générale [43, 44, 45, 47] permettant de résoudre les problèmes liés au blocage de Coulomb. Son principe est très simple : comme nous le ferions dans un système thermodynamique, nous calculons l'énergie potentielle globale du dispositif et nous étudions si l'adjonction ou le retrait d'un électron de l'îlot par les jonctions tunnel favorise une diminution de l'énergie. Si tel est le cas, nous saurons que la transition envisagée aura lieu.

MISE EN ÉQUATION

Avec les notations de la figure 2.10, nous pouvons écrire

- la conservation globale de la charge

$$Q + Q_1 - Q_2 = 0; \quad (2.10)$$

- que par effet tunnel, les électrons transitent un à un et que la charge dans l'îlot est par conséquent quantifiée

$$Q = -n\bar{e} \text{ avec } n \in \mathbb{Z}; \quad (2.11)$$

- la relation fondamentale des condensateurs

$$\begin{cases} Q_1 = C_1 V_1; \\ Q_2 = C_2 V_2; \end{cases} \quad (2.12)$$

- et...

$$V = V_1 + V_2. \quad (2.13)$$

CALCUL DE L'ÉNERGIE TOTALE

L'énergie totale du système nous est donnée, de par sa définition, comme la somme des énergies potentielles E_p du système auxquelles on soustrait l'ensemble des travaux W effectués (ici par les sources)

$$\mathcal{E} = E_p - W. \quad (2.14)$$

- L'énergie potentielle, d'origine électrostatique, correspond à l'énergie emmagasinée dans les 2 condensateurs

$$E_p = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} = \frac{C_1 V_1^2}{2} + \frac{C_2 V_2^2}{2}. \quad (2.15)$$

Le calcul de V_1 et V_2 s'effectue très facilement à partir du système d'équation (2.10), (2.11), (2.12) et (2.13) en exprimant l'ensemble des variables en fonction de la tension totale appliquée V et du nombre n d'électrons présents dans l'îlot

$$\begin{cases} V = V_1 + V_2 \\ Q_1 - Q_2 = n\bar{e} = C_1 V_1 - C_2 V_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_1 = (C_2 V + n\bar{e})/C_{eq} \\ V_2 = (C_1 V - n\bar{e})/C_{eq} \end{cases}, \quad (2.16)$$

avec $C_{eq} = C_1 + C_2$. Nous trouvons alors

$$E_p = \frac{1}{2C_{eq}} [C_1 C_2 V^2 + (n\bar{e})^2]. \quad (2.17)$$

- Les travaux effectués dans le système correspondent, quant à eux, à l'énergie qu'a dû déployer la source de tension afin de faire circuler les électrons à travers les jonctions tunnel. Ce travail se décompose lui-même en deux processus comme le représente en figure 2.11 : n_1 électrons sont passés par la jonction tunnel 1 et n_2 par

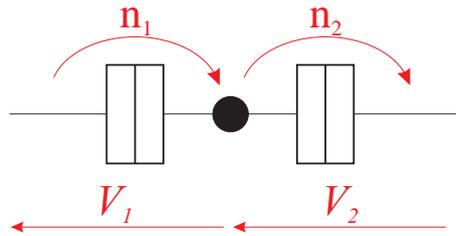


FIG. 2.11. Notations utilisées pour décrire le passage des électrons à travers les jonctions tunnel : n_1 électrons sont injectés dans l'îlot via la jonction 1 tandis que n_2 électrons sortent de l'îlot par la jonction 2.

la jonction tunnel 2. Sachant qu'au final, nous devons avoir $n = n_1 - n_2$ puisque n électrons sont stockés dans l'îlot².

Par définition, le travail fourni par la source nous est donné par la relation

$$W = \int V(t) I(t) dt = V \Delta Q. \quad (2.18)$$

\parallel
 cste dq/dt

Lorsqu'un électron s'échappe par la jonction tunnel n° 2 ($n_2 \rightarrow n_2 + 1$) le nombre d'électron stocké dans l'îlot décroît d'une unité ($n \rightarrow n - 1$); or, si la jonction 2 peut être considérée comme une résistance pendant le passage de l'électron, la jonction 1, quant à elle, présente le caractère capacitif de la jonction tunnel, la tension à ses bornes évolue du fait de la variation du nombre d'électrons dans l'îlot. En vertu de l'équation (2.16) V_1 diminue de la quantité \bar{e}/C_{eq}

$$V_1 \rightarrow V_1 - \frac{\bar{e}}{C_{eq}}. \quad (2.19)$$

En réponse à cette variation de tension $\Delta V_1 = -\bar{e}/C_{eq}$, la charge du condensateur, associée à la jonction 1, varie d'une quantité $\Delta Q_1 = -C_1 \bar{e}/C_{eq}$. C'est la source qui compense cette variation de charge en fournissant ΔQ_1 . Pour n_2 électrons, la source fournit donc un travail total :

$$W_1 = -n_2 \frac{C_1 \bar{e}}{C_{eq}} V. \quad (2.20)$$

Le même type de raisonnement pour les n_1 électrons rentrés par la jonction n° 1 donnerait :

$$W_2 = -n_1 \frac{C_2 \bar{e}}{C_{eq}} V. \quad (2.21)$$

L'énergie totale $\mathcal{E} = E_p - W_1 - W_2$ du système s'écrit alors

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2C_{eq}} [C_1 C_2 V^2 + (n\bar{e})^2] + \frac{\bar{e}V}{C_{eq}} (n_1 C_2 + n_2 C_1). \quad (2.22)$$

2. Notons que, dans le cas général, n_1 et n_2 sont algébriques, toutefois, dans un souci de clarté, on parlera de « n_1 électrons arrivés par la jonction tunnel n° 1 » et « n_2 électrons partis par la jonction tunnel n° 2 ».

ÉTUDE DES TRANSITIONS POSSIBLES

À température nulle, l'évolution du système peut seulement s'effectuer dans le sens d'une diminution de l'énergie totale. En s'intéressant à l'ensemble des transitions possibles du système, la condition de décroissance de l'énergie nous permet alors de connaître les plages de tension sur lesquelles les transitions envisagées peuvent effectivement avoir lieu.

jonction 2 • Si $n_2 \rightarrow n_2 + 1$ alors $n \rightarrow n - 1$ et

$$\Delta \mathcal{E}_{n_2+1} = \frac{\bar{e}}{2C_{eq}} [-(2n - 1)\bar{e} + 2VC_1]. \quad (2.23)$$

• Si $n_2 \rightarrow n_2 - 1$ alors $n \rightarrow n + 1$ et

$$\Delta \mathcal{E}_{n_2-1} = \frac{\bar{e}}{2C_{eq}} [(2n + 1)\bar{e} - 2VC_1]. \quad (2.24)$$

jonction 1 • Si $n_1 \rightarrow n_1 + 1$ alors $n \rightarrow n + 1$ et

$$\Delta \mathcal{E}_{n_1+1} = \frac{\bar{e}}{2C_{eq}} [(2n + 1)\bar{e} + 2VC_2]. \quad (2.25)$$

• Si $n_1 \rightarrow n_1 - 1$ alors $n \rightarrow n - 1$ et

$$\Delta \mathcal{E}_{n_1-1} = \frac{\bar{e}}{2C_{eq}} [-(2n - 1)\bar{e} - 2VC_2]. \quad (2.26)$$

Soit en imposant la condition de décroissance de l'énergie $\Delta \mathcal{E} < 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta \mathcal{E}_{n_2+1} < 0 \Rightarrow (2n - 1)\bar{e} - 2VC_1 > 0 \Rightarrow V < \frac{(2n - 1)\bar{e}}{2C_1} \\ \Delta \mathcal{E}_{n_2-1} < 0 \Rightarrow -(2n + 1)\bar{e} + 2VC_1 > 0 \Rightarrow V > \frac{(2n + 1)\bar{e}}{2C_1} \\ \Delta \mathcal{E}_{n_1+1} < 0 \Rightarrow -(2n + 1)\bar{e} - 2VC_2 > 0 \Rightarrow V < -\frac{(2n + 1)\bar{e}}{2C_2} \\ \Delta \mathcal{E}_{n_1-1} < 0 \Rightarrow (2n - 1)\bar{e} + 2VC_2 > 0 \Rightarrow V > -\frac{(2n - 1)\bar{e}}{2C_2} \end{array} \right. \quad (2.27)$$

Nous remarquons que les tensions de seuil décrivant les transitions possibles sont fonctions du nombre d'électrons présents dans l'îlot. Dans un premier temps, et ce afin de dégager les principes généraux de fonctionnement, nous allons simplifier le problème en supposant $C_1 = C_2 = C$.

• Cas où $n = 0$

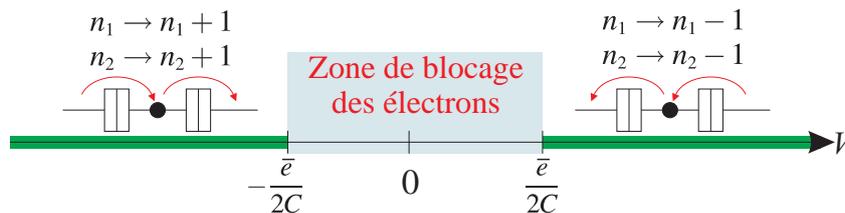


FIG. 2.12. Transitions possibles dans le cas où $n = 0$

Nous retrouvons bien le phénomène de blocage de Coulomb décrit qualitativement précédemment : il existe une zone dans laquelle aucune transition n'est possible et où aucun courant ne peut circuler. Toutefois, grâce au modèle proposé, nous connaissons maintenant la valeur V_{seuil} du seuil en dessous duquel le blocage total de charge intervient

$$\boxed{|V_{\text{seuil}}| < \frac{\bar{e}}{2C}}. \quad (2.28)$$

- Cas où n est quelconque

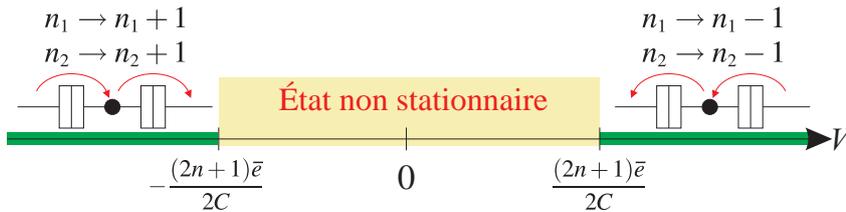


FIG. 2.13. Transitions possibles dans le cas où n est quelconque

Dans le cas où n est quelconque, les seuils en tension deviennent

$$V_n = \frac{(2n+1)\bar{e}}{2C} \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (2.29)$$

Remarquons la présence d'une zone non stable. Par exemple, si

$$(2n-1)\bar{e}/2C < V < (2n+1)\bar{e}/2C, \quad (2.30)$$

seule la sortie d'un électron par la jonction 1 est possible. Il paraît alors intéressant d'examiner la variation du nombre d'électrons dans l'îlot en fonction de la tension appliquée et du nombre d'électrons présents. De proche en proche, nous pourrions alors en déduire le nombre maximal d'électrons que peut stocker l'îlot.

Sont présentées en figures 2.14a, 2.14b et 2.14c les différentes transitions possibles des électrons dans l'îlot en fonction du nombre d'électrons déjà présents et de la tension appliquée pour plusieurs valeurs de capacité. La première zone importante est la zone où $n = 0$ et où aucun électron ne peut entrer ou sortir de l'îlot. Dans cette zone de blocage des électrons, le courant est nul. Nous remarquons aussi toute une plage de tensions et de nombres d'électrons permettant le passage d'un courant stationnaire global non nul. Dans cette zone, les électrons peuvent entrer par une jonction et sortir par l'autre. Ses limites définissent le nombre d'électrons maximum qu'il est possible de stocker. En dehors de cette plage, nous remarquons que le système réagit de façon à revenir dans un état d'équilibre stable, dans la zone précédente.

Dans le cas où les capacités C_1 et C_2 sont égales ($C_1 = C_2 = C$), les valeurs des différentes tensions de seuil, correspondant au passage possible d'un électron supplémentaire dans l'îlot, prennent la forme très simple suivante

$$V_{\text{seuil}} = \dots, -\frac{5\bar{e}}{2C}, -\frac{3\bar{e}}{2C}, -\frac{\bar{e}}{2C}, -\frac{\bar{e}}{2C}, \frac{3\bar{e}}{2C}, \frac{5\bar{e}}{2C}, \dots \quad (2.31)$$

c'est-à-dire que de façon générale

$$\boxed{V_{\text{seuil}_n} = \frac{(2n+1)\bar{e}}{2C} \text{ avec } n \in \mathbb{Z}}. \quad (2.32)$$

Si $C_1 \neq C_2$, la tension seuil à partir de laquelle le premier électron peut effectivement passer dans l'îlot est définie par la plus grande des 2 capacités

$$V_{\text{seuil}\pm 1} = \pm \min \left(\frac{\bar{e}}{2C_1}; \frac{\bar{e}}{2C_2} \right). \quad (2.33)$$

Cette étude nous a donc permis, grâce à un modèle très simple, de connaître les différents seuils de tension à partir desquels un nouvel électron peut rentrer dans l'îlot ; reste maintenant à décrire le comportement dynamique des électrons c'est-à-dire à déterminer la caractéristique courant/tension du dispositif.

II-C Modélisation électrique : comportement dynamique

Le but avoué dans une structure MIMIM, et plus généralement dans tout dispositif à blocage de Coulomb, est d'obtenir une caractéristique courant/tension en marche d'escalier du type de celle présentée en figure 2.9 afin de tirer parti du contrôle précis de la charge véhiculée au sein du composant. Nous avons vu, très approximativement, que le premier palier de courant correspondrait à un passage des électrons un par un à travers le dispositif, le deuxième palier, à un passage des électrons deux par deux,... Essayons alors, avec le modèle électrique, de décrire, au moins qualitativement, l'allure du courant autour du premier seuil de tension $V_{\text{seuil}} = \min(\bar{e}/2C_1; \bar{e}/2C_2)$ et en particulier d'étudier l'influence des valeurs des différents paramètres sur ce courant.

Pour commencer, le courant instantané I traversant la jonction tunnel, représentée en figure 2.15, peut être très simplement défini en fonction de la fréquence Γ de passage des électrons. Nous introduisons cette grandeur car, nous le verrons dans les chapitres suivants, elle se révélera être une grandeur clé pour le calcul du courant. Ainsi, compte tenu des conventions prises en figure 2.15 et sachant que le rôle de la jonction tunnel est de ne laisser passer les électrons séquentiellement que un par un

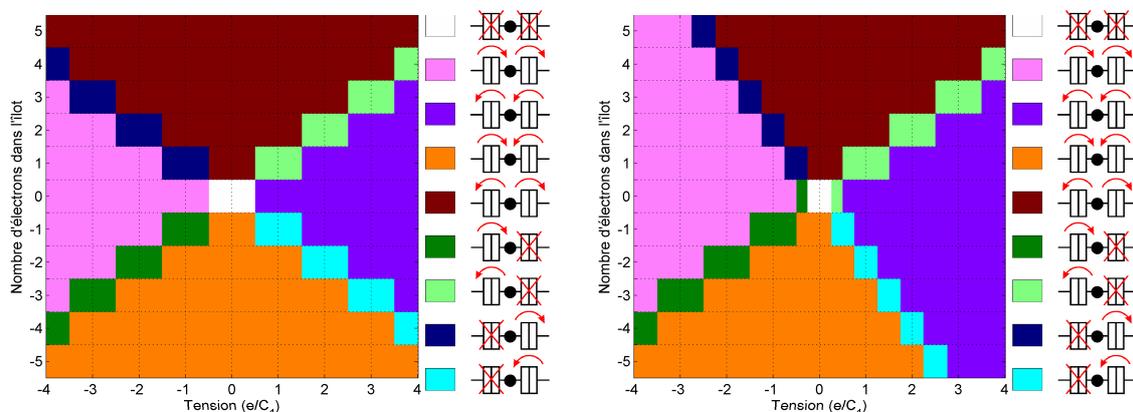
$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \bar{e}\Gamma. \quad (2.34)$$

Si nous appliquons la loi d'ohm à la jonction tunnel de résistance équivalente R_t , nous obtenons alors une relation liant la fréquence de transition à la tension appliquée

$$U = R_t I = \bar{e}R_t \Gamma. \quad (2.35)$$

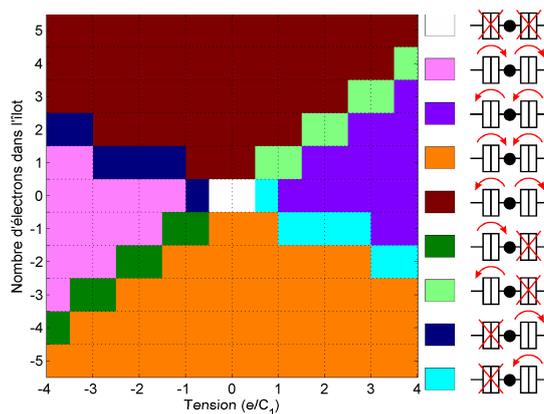
Attention, toutefois : il faut bien se rappeler que cette équation n'est valable que lorsqu'un électron traverse la barrière tunnel (comportement résistif et non capacitif de la jonction). Cela sous-entend aussi que la variation d'énergie potentielle du système, lors du passage de l'électron, doit être négative (nous supposons toujours que nous travaillons à $T = 0$ K) comme nous l'avons vu précédemment dans la section traitant du comportement statique. En multipliant la loi d'ohm (2.35) par la charge électronique $-\bar{e}$ ($-\bar{e}U = -\bar{e}^2 R_t \Gamma$), nous constatons que $1/\Gamma$ représente le temps qu'a mis l'électron pour passer à travers la jonction tunnel de résistance R_t en faisant varier son énergie potentielle de $-\bar{e}U$. Or, nous connaissons la variation de cette énergie potentielle ! Elle a été calculée dans la section précédente (Eqs. 2.23, 2.24, 2.25, 2.26) et correspond à l'énergie $\Delta \mathcal{E}$ de Coulomb. Nous obtenons alors une relation liant la fréquence de passage $1/\Gamma$, la résistance tunnel R_t et la variation d'énergie potentielle de l'électron $\Delta \mathcal{E}$

$$\Gamma = \frac{-\Delta \mathcal{E}}{\bar{e}^2 R_t}. \quad (2.36)$$



(a) $C_2 = C_1$

(b) $C_2 = 2C_1$



(c) $C_2 = C_1/2$

FIG. 2.14. Transitions possibles des électrons dans une structure MIMIM à $T = 0K$.

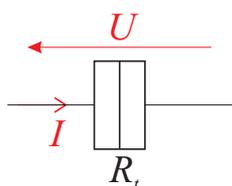


FIG. 2.15. Notations utilisées pour calculer le courant instantané traversant une jonction tunnel.

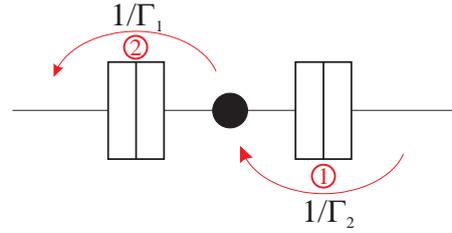


FIG. 2.16. Passage des électrons dans la structure MIMIM dans le cas où $\alpha = C_1/C_2 \geq 1$ et $\beta = R_{t_1}/R_{t_2} \geq 1$: un électron va tout d'abord pénétrer dans l'îlot par la jonction 2 avant d'en repartir par la jonction 1.

Signalons, au passage, que nous retrouvons le fait que cette équation n'a de sens que si la variation d'énergie potentielle est bien négative.

Pour calculer le courant moyen traversant le dispositif, nous allons maintenant calculer le temps que met un électron pour traverser l'ensemble de la structure MIMIM. À cette fin, nous utilisons les différentes hypothèses suivantes :

- nous nous limitons, dans un premier temps, au cas des tensions positives ;
- nous considérons uniquement le cas où les électrons transitent un par un dans l'îlot, c'est-à-dire que nous ne nous intéressons qu'au premier palier courant ;
- nous prenons, sans pour autant entamer la généralité de la démonstration, $C_1 \geq C_2$ et définissons α comme le rapport entre ces deux capacités

$$\alpha = \frac{C_1}{C_2} \geq 1 ; \quad (2.37)$$

- au vu du graphique des transitions possibles de la figure 2.14c, il apparaît que, sur le premier palier de courant, l'électron rentre d'abord dans l'îlot par la jonction 2 avant d'en repartir par la jonction 1. Toutefois, le premier palier comprend aussi une zone où les deux transitions (rentrée par la jonction 2 et sortie par la jonction 1) sont possibles en même temps. Afin de lever toute ambiguïté, nous supposons donc que la jonction 2 est plus perméable que la jonction 1 ($R_{t_1} \geq R_{t_2}$) de sorte que dans tous les cas, les électrons pénètrent en premier lieu dans l'îlot *via* la jonction 2 avant d'en repartir par la jonction 1. Nous définissons alors le paramètre

$$\beta = \frac{R_{t_1}}{R_{t_2}} \geq 1. \quad (2.38)$$

Comme nous le voyons en figure 2.16, et sous ces hypothèses, un électron venant de la gauche met un temps $1/\Gamma_2$ pour traverser la jonction tunnel n° 2 et remplir l'îlot avec un électron, la variation d'énergie à considérer correspond alors à $\Delta \mathcal{E}_{n_2-1}$ avec $n = 0$. Une fois dans l'îlot, cet électron mettra un temps $1/\Gamma_1$ pour traverser la jonction tunnel n° 1 engendrant une variation d'énergie de $\Delta \mathcal{E}_{n_1-1}$ avec, cette fois-ci, $n = 1$. Notons que pendant tout le temps où l'électron est stocké dans l'îlot, aucun autre électron ne peut rentrer à cause du phénomène de blocage de charge. En conséquence, il est nécessaire de

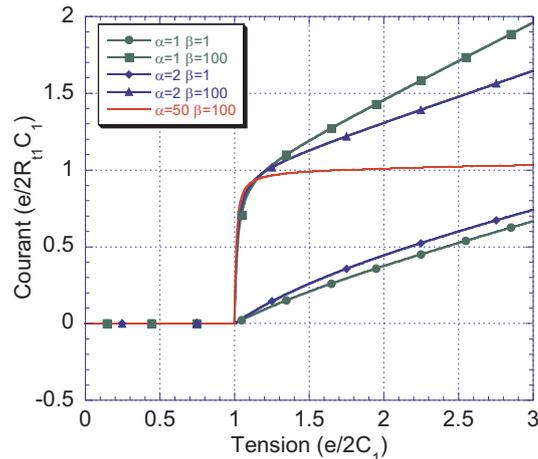


FIG. 2.17. Caractéristique $I(V)$ de la structure MIMIM pour différents rapports de capacités ($\alpha = C_1/C_2$) et de résistances ($\beta = R_{t_1}/R_{t_2}$).

calculer le temps de traversée *global* des porteurs à travers *l'ensemble* du dispositif pour déterminer le courant, ce temps total s'écrivant

$$t_{\text{TOT}} = \frac{-\bar{e}^2 R_{t_2}}{\Delta \mathcal{E}_{n_2-1} (n=0)} + \frac{-\bar{e}^2 R_{t_1}}{\Delta \mathcal{E}_{n_1-1} (n=1)}. \quad (2.39)$$

En utilisant les résultats des équations (2.23) à (2.26) nous trouvons

$$t_{\text{TOT}} = 2\bar{e}R_{t_2}C_{\text{eq}} \left(\frac{1}{-\bar{e} + 2VC_1} + \frac{R_{t_1}/R_{t_2}}{\bar{e} + 2VC_2} \right). \quad (2.40)$$

Le courant moyen I se calcule alors facilement sachant qu'il est passé 1 électron en un temps t_{TOT} à travers le dispositif

$$I = +\frac{\bar{e}}{t_{\text{TOT}}} = \frac{\bar{e}}{2R_{t_1}C_1} \cdot \frac{\alpha\beta}{1 + \frac{1}{\alpha}} \cdot \frac{\left(\frac{V}{a} - 1\right) \left(\frac{V}{a\alpha} + 1\right)}{\alpha(1 - \beta) + \frac{V}{a}(1 + \alpha\beta)} \quad (2.41)$$

avec

$$\alpha = \frac{C_1}{C_2}, \quad \beta = \frac{R_{t_1}}{R_{t_2}}, \quad \text{et} \quad a = \frac{\bar{e}}{2C_1}. \quad (2.42)$$

La figure 2.17 présente, pour quelques valeurs de α et β , la caractéristique courant/tension ainsi obtenue. Nous remarquons que le rapport β des résistances tunnel, influe sur le caractère abrupt de la marche de courant. Dans le cadre des applications envisagées, il est par conséquent souhaitable de travailler avec des jonctions tunnel de perméabilité très différentes ($\beta \gg 1$). Nous retrouvons donc bien ici le fait que l'électron doit séjourner suffisamment longtemps dans l'îlot pour induire un effet de blocage de charge.

Le paramètre α conditionne, quant à lui, la variation du courant sur un palier. Plus les valeurs de capacité sont éloignées et plus le courant reste constant le long du palier. Là encore, dans le cadre des applications envisagées, nous devrions prendre $\alpha \gg 1$, même

si, toutefois, ce paramètre joue un rôle moins crucial que β . Il est bien agréable qu'il en soit ainsi car si nous pouvons effectivement prendre un paramètre β très grand devant l'unité grâce à la large gamme des valeurs offertes par les probabilités de passage tunnel (qui rappelons-le varient de façon exponentielle avec la largeur de barrière), il n'en est pas de même pour les capacités : il semble bien difficile de pouvoir jouer autant que nous le voudrions sur le paramètre α .

Avant d'aborder les limites du modèle que nous venons de détailler, signalons le fait que, bien que le composant soit dissymétrique, la caractéristique courant/tension est, au contraire, symétrique. En effet, si nous restons dans l'hypothèse $\beta \geq 1$ et $\alpha \geq 1$ et que nous calculons le courant généré dans le dispositif pour une tension $V < -\bar{e}/2C_1$, cette fois-ci, au vu du graphique de transition de la figure 2.14c et des valeurs des résistances tunnel, un électron a tendance à fuir l'îlot par la jonction 2 avant qu'un électron n'arrive par la jonction 1. Le nombre d'électrons dans l'îlot oscille donc entre 0 et -1 . Nous trouvons alors, de la même manière que précédemment,

$$\begin{aligned} t_{\text{TOT}} &= \frac{-\bar{e}^2 R_{t_2}}{\Delta E_{n_2+1}(n=0)} + \frac{-\bar{e}^2 R_{t_1}}{\Delta E_{n_1+1}(n=-1)} \\ &= 2eR_{t_2}C_{\text{eq}} \left(\frac{1}{-\bar{e} - 2VC_1} + \frac{R_{t_1}/R_{t_2}}{\bar{e} - 2VC_2} \right), \end{aligned} \quad (2.43)$$

soit³

$$I = -\frac{\bar{e}}{t_{\text{TOT}}} = -\frac{\bar{e}}{2R_{t_1}C_1} \cdot \frac{\alpha\beta}{1 + \frac{1}{\alpha}} \cdot \frac{\left(\frac{-V}{a} - 1\right) \left(\frac{-V}{a\alpha} + 1\right)}{\alpha(1 - \beta) + \frac{-V}{a}(1 + \alpha\beta)}. \quad (2.44)$$

Cette expression est identique, en valeur absolue, à celle trouvée pour $V > \bar{e}/2C_1$ (V devenant $-V$ mais pour une tension négative). Nous obtenons alors la caractéristique présentée en figure 2.18, symétrique par rapport à l'axe des ordonnées où, dans le cas $V < 0$ le nombre d'électrons dans l'îlot oscille entre 0 et -1 et dans le cas $V > 0$, ce nombre oscille entre 0 et $+1$.

III Les limites d'utilisation du modèle

L'ensemble de la théorie développée jusqu'ici pour décrire le blocage de coulomb dans les structures métalliques sous-tend un certain nombre d'approximations que nous allons récapituler dans cette section.

III-A Blocage de Coulomb et température

Insistons bien sur le fait que ce que nous avons dit jusqu'à présent suppose que la température, à laquelle nous étudions le dispositif, est nulle ($T = 0$ K). En effet, pour affirmer qu'une transition n'est possible qu'à la seule condition que l'énergie potentielle du système décroisse, il faut que le système soit isolé (*i.e.* ne reçoive aucune énergie de l'extérieur). Or, dès lors que la température est non nulle, l'énergie thermique ambiante

3. Le changement de sens de passage des électrons implique la présence d'un signe moins dans la formule liant le courant I au temps t_{TOT} .

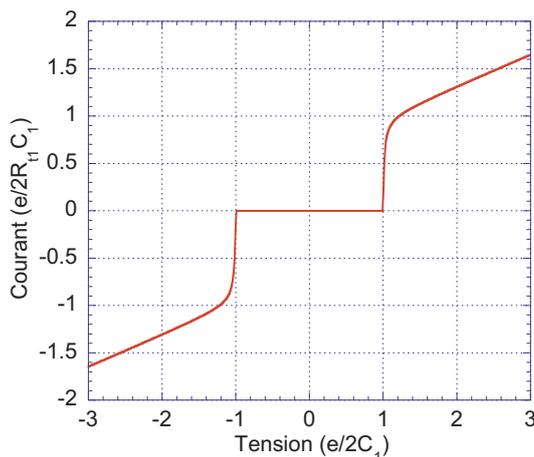


FIG. 2.18. Bien que la la structure MIMIM soit par construction antisymétrique, sa caractéristique $I(V)$ (ici présentée dans le cas où $\alpha = 2$ et $\beta = 100$) est symétrique.

peut apporter à l'électron l'énergie nécessaire pour compenser le manque d'énergie potentielle. Nous pouvons toutefois supposer que si l'énergie à apporter à l'électron, pour l'amener dans l'îlot, est très grande devant $k_B T$, c'est-à-dire d'au moins un ordre de grandeur supérieure à l'énergie thermique ambiante, la théorie que nous venons de développer peut encore s'appliquer. En revanche, si l'énergie thermique tend à rejoindre l'énergie potentielle $\Delta \mathcal{E}$ nécessaire à l'électron, pour passer dans l'îlot, la caractéristique courant/tension en marche d'escalier n'est plus aussi abrupte (si tant est que les conditions soient réunies pour qu'elle le soit à $T = 0$ K !) mais tend à se lisser, comme nous l'avons déjà vu dans le cas du condensateur quantique en figure 2.6.

Compte tenu des résultats de la section précédente, la valeur de $\Delta \mathcal{E}$ se révèle très simple à calculer. En effet, nous savons que $\Delta \mathcal{E}$ correspond à l'énergie qu'il faut apporter à un'électron pour qu'il passe dans l'îlot. Or, nous venons de voir que le supplément de tension qu'il faut fournir pour faire passer un nouvel électron dans l'îlot vaut (dans le cas où $C_1 = C_2 = C$)

$$\Delta V = \frac{(2n + 1)\bar{e}}{2C} - \frac{(2n - 1)\bar{e}}{2C} = \frac{\bar{e}}{C}, \tag{2.45}$$

correspondant à l'apport d'énergie (en valeur absolue)

$$\Delta \mathcal{E} = \bar{e} \Delta V = \frac{\bar{e}^2}{C}. \tag{2.46}$$

La condition de « bon fonctionnement » s'écrit alors :

$$k_B T \ll \frac{\bar{e}^2}{C} \tag{2.47}$$

L'effet de la température ne permettant pas d'être pris en compte par des raisonnements simples, nous resterons sur notre faim dans ce chapitre... Il faudra attendre le chapitre 9 et la *théorie orthodoxe du blocage de Coulomb*, pour étudier l'influence de la température sur les caractéristiques courant/tension.

III-B Blocage de Coulomb et charges parasites

Lors de la fabrication des structures à blocage de Coulomb, comme dans tout composant électronique, il peut exister des charges parasites qui viennent perturber le bon fonctionnement du dispositif. Ces charges peuvent avoir diverses origines : impuretés chargées, pièges, charges induites par des capacités parasites, etc. Leur point commun réside dans leur caractère non contrôlable tant au niveau de leur localisation que de leur nombre.

Si nous supposons que, globalement, l'ensemble de ces charges est perçu par l'îlot comme une charge q_0 , l'équation de conservation de la charge (2.10) et l'équation de la charge stockée (2.11) sont modifiées

$$Q = Q_2 - Q_1 = -n\bar{e} + q_0 \text{ avec } n \in \mathbb{Z}. \quad (2.48)$$

Cette charge q_0 parasite induit alors un changement sur l'énergie totale

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2C_{eq}} [C_1 C_2 V^2 + (n\bar{e} - q_0)^2] + \frac{\bar{e}V}{C_{eq}} (n_1 C_2 + n_2 C_1), \quad (2.49)$$

et par conséquent sur les seuils de transition (2.27)

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta \mathcal{E}_{n_2+1} < 0 \Rightarrow (2n-1)\bar{e} - 2q_0 - 2VC_1 > 0 \Rightarrow V < \frac{(2n-1)\bar{e} - 2q_0}{2C_1} \\ \Delta \mathcal{E}_{n_2-1} < 0 \Rightarrow -(2n+1)\bar{e} + 2q_0 + 2VC_1 > 0 \Rightarrow V > \frac{(2n+1)\bar{e} - 2q_0}{2C_1} \\ \Delta \mathcal{E}_{n_1+1} < 0 \Rightarrow -(2n+1)\bar{e} + 2q_0 - 2VC_2 > 0 \Rightarrow V < \frac{-(2n+1)\bar{e} + 2q_0}{2C_2} \\ \Delta \mathcal{E}_{n_1-1} < 0 \Rightarrow (2n-1)\bar{e} - 2q_0 + 2VC_2 > 0 \Rightarrow V > \frac{-(2n-1)\bar{e} + 2q_0}{2C_2} \end{array} \right. \quad (2.50)$$

Un calcul similaire à celui effectué lors de l'obtention de la caractéristique courant/tension de l'équation 2.41 nous aurait conduit à modifier l'expression du courant I afin de tenir compte de la charge q_0 de la façon suivante

$$I = \frac{\bar{e}}{2R_{t_1} C_1} \cdot \frac{\alpha\beta}{1 + \frac{1}{\alpha}} \cdot \frac{\left(\frac{V}{a} - 1 + \frac{2q_0}{\bar{e}}\right) \left(\frac{V}{a\alpha} + 1 - \frac{2q_0}{\bar{e}}\right)}{\alpha(1-\beta) \left[1 - \frac{2q_0}{\bar{e}}\right] + \frac{V}{a}(1+\alpha\beta)}. \quad (2.51)$$

Sur le graphique des transitions de la figure 2.19 nous pouvons observer l'effet désastreux que peut provoquer une charge parasite. Ainsi, pour $q_0 = 0.5\bar{e}$ la zone de blocage totale des électrons disparaît. La caractéristique en courant, présentée en figure 2.20, montre, en effet, qu'au fur et à mesure que la valeur de la charge parasite se rapproche de $q_0 = 0.5\bar{e}$, la largeur du palier de courant nul diminue progressivement (réduction de moitié pour $q_0 = 0.25\bar{e}$). Les conséquences d'une charge $q_0 = 0.5\bar{e}$ se révèlent donc plus que catastrophiques : la caractéristique courant/tension devenant linéaire et exempte de tout palier.

Le problème est encore plus pernicieux si l'on tient compte du fait que les charges parasites peuvent varier dans le temps du fait de la migration des impuretés, de la variation des charges induites par les capacités parasites, des pièges se saturant en électrons,... La

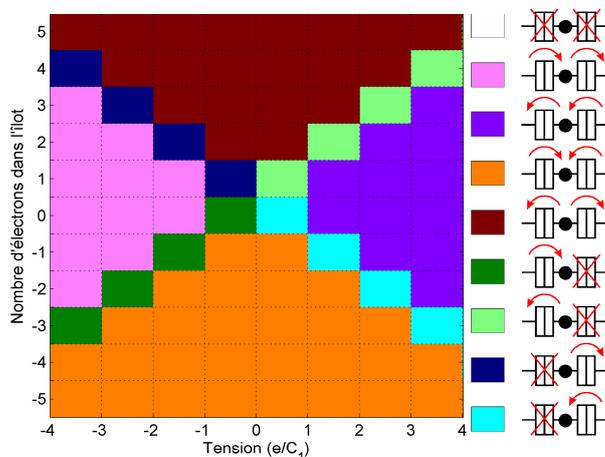


FIG. 2.19. Transitions possibles des électrons dans une structure MIMIM à $T = 0$ K avec une charge parasite $q_0 = 0.5\bar{e}$ et $\alpha = 1$. Nous remarquons la disparition de la zone de blocage.

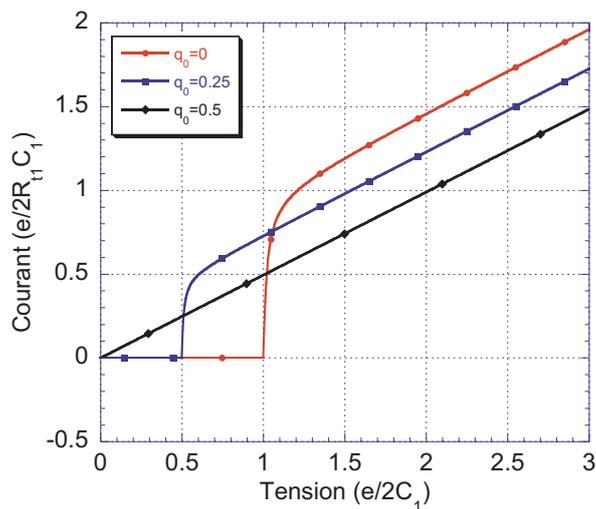


FIG. 2.20. Caractéristique $I(V)$ d'une structure MIMIM soumise à l'influence d'une charge parasite q_0 et $\alpha = 1$ et $\beta = 100$. Pour $q_0 = 0.5\bar{e}$, le premier palier disparaît.

sensibilité des dispositifs à blocage de Coulomb aux charges électriques est donc à double tranchant ; certes, celle-ci leur confère d'énormes avantages tant en électronique qu'en métrologie (comme électromètres) mais c'est aussi l'une de leur plus grande faiblesse. À ce problème plusieurs solutions :

- soit, d'un point de vue technologique, nous nous arrangeons pour éviter la présence de charges parasites (ou, tout du moins, limiter leur influence autour des dispositifs à un électron) ;
- soit, nous utilisons des dispositifs du type transistor à un électron (que nous étudierons en section IV) qui se révèlent insensibles aux charges parasites⁴ ;
- soit, nous utilisons une matrice d'îlots en lieu et place de l'îlot central de la structure MIMIM [62]. Il apparaît en effet que la multiplication des îlots permet de rendre le dispositif plus robuste contre les charges parasites (au détriment de la simplicité de simulation...).

III-C Quantification des niveaux énergétiques

Nous avons vu qu'une faible taille d'îlot était une condition *sine qua non* au bon fonctionnement des dispositifs à blocage de Coulomb. En fait, cette taille apparaît si faible que l'îlot devrait être considéré comme une boîte quantique. En effet, pour des dimensions inférieures à la dizaine de nanomètres, l'îlot a une taille de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de l'électron. En plus de l'effet tunnel, nous devrions donc voir surgir un autre phénomène quantique : la discrétisation des niveaux d'énergie dans le puits de potentiel formé par l'îlot.

Afin d'effectuer une estimation rapide de l'impact éventuel du confinement quantique sur le blocage de Coulomb, nous supposons que l'îlot peut être approché par un puits de potentiel infini cubique d'arrête a dont les niveaux d'énergie sont donnés par

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad \text{avec } (n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^{*3}, \quad (2.52)$$

où m représente la masse des électrons dans le puits que nous prendrons identique à celle des électrons dans le vide. L'approximation du puits de potentiel infini est d'autant plus justifiée que dans les métaux la hauteur du puits est relativement élevée (par exemple 9.6 eV dans l'or cf. Chap. 8 section III-D.1).

Les différents niveaux d'énergie de l'îlot sont représentés en figure 2.21 pour une boîte quantique de 10 nm d'arrête. Dans les métaux, les électrons suscitant le plus d'intérêt se situent au voisinage du niveau de Fermi (dans le cas de l'or, notamment, le niveau de Fermi est situé à 5.5 eV du bas du puits). Or à cette énergie, l'écart entre deux niveaux est faible (voire nul en tenant compte des dégénérescences apparaissant à ces énergies), suffisamment en tout cas pour être négligé devant l'énergie thermique à température ambiante. Dans le cas du puits de la figure 2.21, l'écart entre deux niveaux est de 0.0038 eV autour du niveau de Fermi ; ce que l'on peut négliger devant $k_B T$ à $T = 300$ K.

4. L'effet d'une charge parasite sur un transistor à un électron se traduit par un simple décalage des tensions de commande. Toutefois, s'il est vrai qu'un transistor à un électron *isolé* peut être considéré comme insensible à une charge parasite, un circuit composé de plusieurs transistors ne l'est pas : chacun des transistors subit un décalage en tension qui lui est propre.

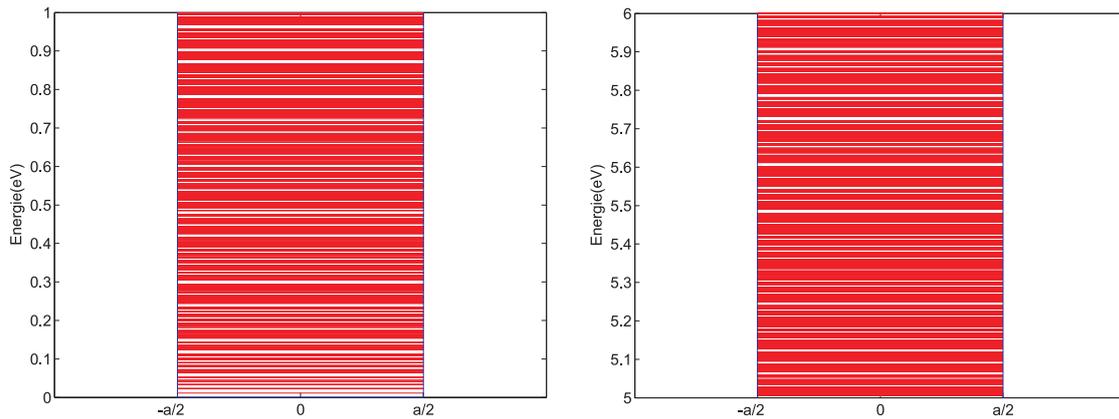


FIG. 2.21. Niveau quantique dans un puits infini cubique d'arête $a = 10$ nm. La masse des électrons est prise égale à celle dans le vide.

En revanche, dans des matériaux semi-conducteurs comme le silicium, ne contenant aucun électron de conduction à l'équilibre thermodynamique, les niveaux à considérer se situent en bas du puits de potentiel. Dans ce cas, l'écart entre deux niveaux consécutifs est plus important et ne peut plus être négligé. Ceci est, en outre, accentué par le fait que la masse effective des électrons est plus faible dans le silicium que dans les métaux. La théorie que nous venons de développer dans ce chapitre, reposant sur une modélisation électrique à base de condensateurs et résistances ne peut donc qu'échouer lors de la description du blocage de Coulomb dans des matériaux semi-conducteurs : l'énergie électrostatique n'est plus la seule énergie en jeu dans le système, il faut aussi tenir compte de l'énergie des niveaux quantifiés du puits.

III-D Courants de fuite : Cotunneling

Un autre effet parasite non pris en compte par le modèle électrique, est le phénomène de *Cotunneling* donnant lieu à l'apparition d'un courant de fuite.

Imaginons la situation présentée en figure 2.22, où la tension trop faible imposée entre les deux électrodes, ne permet pas le passage des électrons à travers l'îlot à cause du phénomène de blocage de Coulomb. En réalité, il existe cependant un petit courant de fuite qui peut s'expliquer en faisant intervenir deux nouveaux effets de nature quantique :

- passage tunnel élastique,
- passage tunnel inélastique.

Le point de départ pour comprendre ces phénomènes réside dans le principe d'incertitude d'Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar, \tag{2.53}$$

qui assure que sur des temps Δt très courts, les électrons perçoivent chaque niveau d'énergie comme ayant une largeur $\Delta E \gtrsim \hbar/\Delta t$ non négligeable. Ainsi un électron, en théorie prisonnier de l'électrode de droite (Fig. 2.22), peut-il pendant un très faible laps de temps

rejoindre, du fait de sa largeur ΔE , un niveau d'énergie virtuel dans l'îlot, non accessible classiquement.

À partir de là, trois cas peuvent se présenter :

- Le plus probable est celui du blocage de Coulomb. L'électron ne possédant pas l'énergie suffisante pour rester sur le niveau virtuel rebrousse chemin et reste bloqué dans l'électrode de droite.
- Très rarement, l'électron traverse la deuxième barrière de potentiel pour s'échapper de sa prison vers l'électrode de gauche (cf. Fig. 2.23). On parle alors d'effet tunnel élastique (ou direct) puisque, s'agissant du même électron en jeu dans tout le processus, il y a conservation de l'énergie et de la phase (transport cohérent).
- Moins rarement que dans le cas précédent, l'électron provenant de l'électrode de droite arrive sur le niveau virtuel alors même qu'un deuxième électron de l'îlot (d'énergie quelconque) s'enfuit, par effet tunnel, à travers la barrière de gauche (cf. Fig. 2.24). La paire électron-trou, créée dans l'îlot, peut ensuite se désexciter à l'aide d'interactions entre porteurs en dissipant l'énergie excédentaire. Comme il n'y a aucune cohérence de phase entre les deux électrons, on parle d'effet tunnel inélastique (ou indirect), ou encore de « co-tunneling » (le processus faisant intervenir deux électrons).

III-E Paramètres du modèle

Pour espérer mettre en œuvre le modèle présenté dans un simulateur, la connaissance des paramètres R_t et C_t de la jonction tunnel s'avère indispensable. Or, rien ne nous permet, pour l'instant, de calculer simplement R_t ou C_t .

Si la notion de condensateur paraît encore relativement simple à modéliser (la résolution des équations de Maxwell devrait nous permettre de calculer le condensateur équivalent à la jonction tunnel bloquée), la notion de résistance équivalente est beaucoup plus difficile à appréhender (rien n'assure que cette « résistance » soit, par exemple, indépendante de la tension appliquée). Il nous faut donc avoir recours à des modèles relevant nécessairement de la mécanique quantique, compte tenu des phénomènes mis en jeu, et capable de décrire aussi finement que possible les processus physiques ayant lieu au sein des dispositifs.

Dans nombre de simulateurs de composants à blocage de Coulomb [47, 102], les paramètres R_t et C_t restent des paramètres de base aucunement reliés aux grandeurs caractéristiques du système (notamment pour R_t). Nous étudierons pourtant au chapitre 9 à l'aide de la théorie de *l'hamiltonien de transfert tunnel*, un moyen de déterminer cette résistance à partir de données physiques.

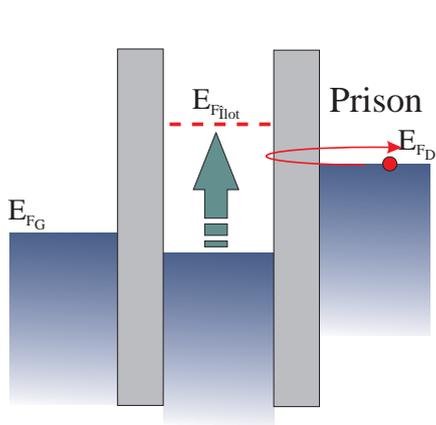


FIG. 2.22. À faible tension, le blocage de Coulomb empêche le passage des électrons à travers la structure MIMIM.

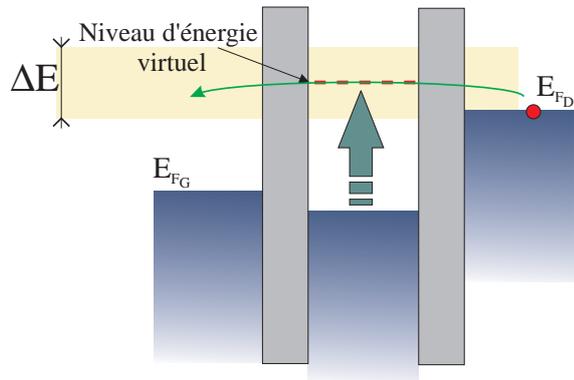


FIG. 2.23. Courant de fuite par effet tunnel élastique : du fait de l'inégalité d'Heisenberg, un électron peut transiter via l'îlot même en condition de blocage.

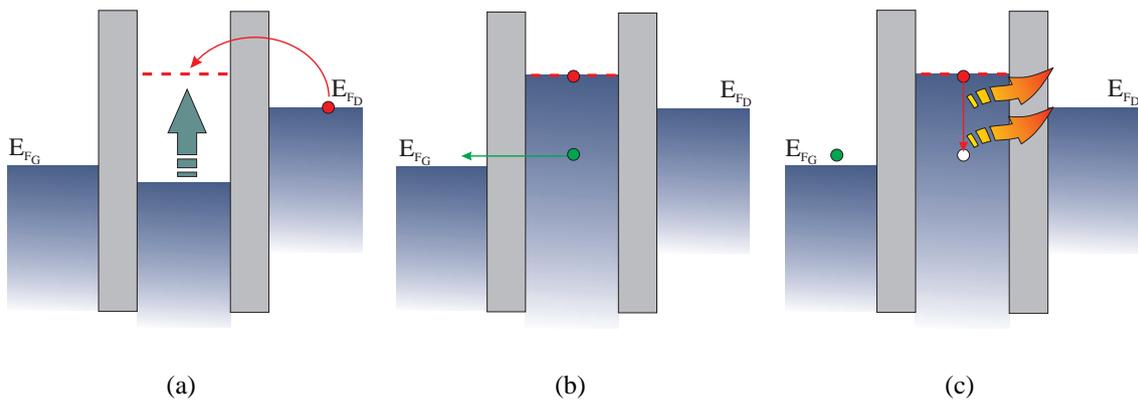


FIG. 2.24. Courant de fuite par effet tunnel inélastique ou cotunneling : partant d'une situation de blocage, un électron peut, en accord avec le principe d'Heisenberg, passer sur un état virtuel métastable dans l'îlot (a). Cet état ne pouvant perdurer, c'est un autre électron qui s'échappe de l'îlot par la seconde jonction (b). La paire électron-trou créée peut ensuite se désexciter en libérant l'énergie excédentaire (c).

IV Une première application : le transistor à un électron

IV-A The name of the game

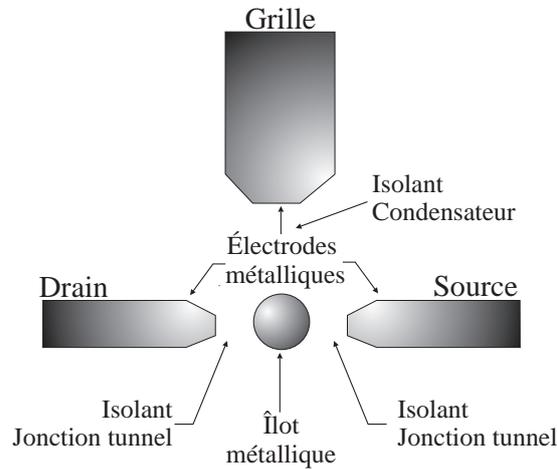


FIG. 2.25. Représentation schématique d'un transistor à un électron (SET).

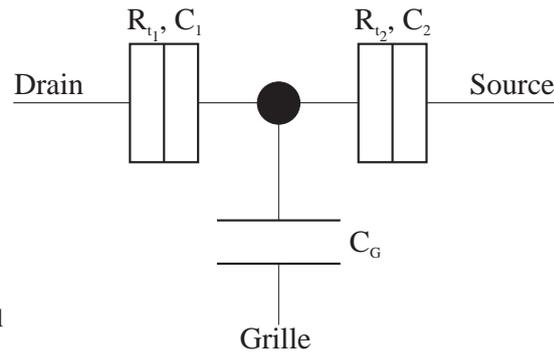
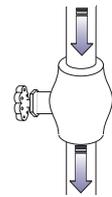


FIG. 2.26. Schéma électrique équivalent du transistor à un électron. Par analogie avec un transistor MOS, les trois électrodes sont dénommées Grille, Source et Drain.

Le but du jeu lors de la fabrication d'un transistor, est toujours le même : réaliser une vanne (la source de courant entre source et drain ou entre émetteur et collecteur) commandée par l'utilisateur par l'intermédiaire d'une électrode de contrôle (la grille ou la base). Une réponse « blocage de Coulomb » à la détérioration significative du contrôle MOSFET, en raison la diminution de la longueur de grille, se nomme SET comme *Single Electron Transistor* (ou encore Transistor à un électron). L'application de ce phénomène aux transistors permet en effet d'espérer un gain substantiel non seulement en termes de commande, grâce à l'effet de blocage de charges mais aussi en termes de densité d'intégration, étant donné les faibles dimensions de ces dispositifs.



Comme le montre la figure 2.25, le schéma de principe d'un SET se révèle très simple : il suffit de rajouter une électrode de grille à la structure MIMIM. Le rôle de cette électrode consiste à moduler la profondeur du puits de potentiel dans l'îlot par l'intermédiaire d'un couplage capacitif (cette fois, il s'agit d'une capacité classique puisque l'épaisseur du diélectrique est suffisante pour éviter le passage des électrons par effet tunnel). En reprenant l'analogie électrique que nous déjà avons mise en œuvre, nous sommes alors amenés à étudier le dispositif de la figure 2.26.

De la même manière que pour la structure MIMIM, nous allons décrire, dans un premier temps, le fonctionnement de ce composant de manière phénoménologique et, ainsi, voir tout le potentiel de ce nouveau type d'architecture. Ensuite, nous mettrons en équation le problème afin d'en tirer quelques résultats quantitatifs.

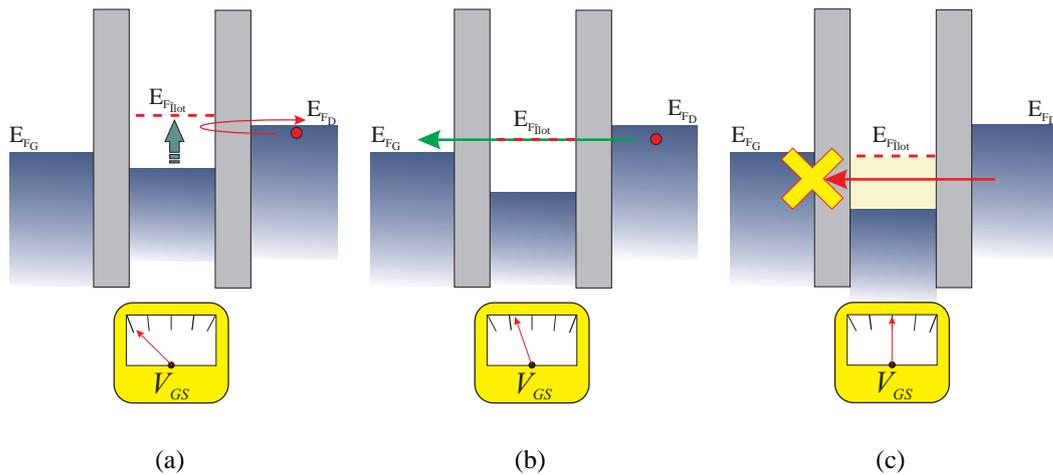


FIG. 2.27. Effet de l'électrode de grille sur le fonctionnement du transistor à un électron. À partir d'une situation de blocage de Coulomb (a), l'application d'une tension de grille permet le transit des électrons à travers le dispositif (b). Néanmoins, dès que le niveau de Fermi de l'îlot contenant un électron supplémentaire passe en dessous du niveau de Fermi de l'électrode de droite, le courant s'annule, les électrons ne trouvant plus de places libres sur cette dernière électrode (c).

IV-B Principe de fonctionnement

Prenons d'abord le cas où $V_{GS} = 0$, et V inférieur au premier seuil de tension permettant le passage des électrons de la source vers le drain. Dans un tel cas, représenté en figure 2.27a, nous retrouvons le fonctionnement déjà connu de la structure MIMIM : il y a un blocage de Coulomb et aucun électron ne peut passer entre source et drain.

Si maintenant, nous faisons varier progressivement la tension de grille V_{GS} , nous modulons la profondeur du puits de potentiel et, par conséquent, la hauteur du niveau de Fermi correspondant à un électron supplémentaire dans l'îlot. Il arrive alors un moment où ce niveau d'énergie se trouve entre les niveaux de Fermi de la source et du drain ; les électrons sont, à présent, capables de transiter dans l'îlot et participent à un phénomène de résonance. Une légère différence de potentiel entre source et drain suffit alors pour que les électrons puissent passer et créer un courant non nul (Fig. 2.27b).

Si nous continuons à faire varier V_{GS} , il n'existe plus de place libre dans l'électrode de drain pour les électrons venant de l'îlot : le courant s'annule (Fig. 2.27c). L'allure de la caractéristique courant/tension de grille présente donc une série de pics de conduction (cf. figure 2.28). La largeur des pics dépend de la tension de source-drain appliquée : plus cette tension est élevée (tout en restant inférieure au premier seuil de passage des électrons), plus la largeur de la zone de résonance est importante et plus la largeur des pics de conduction l'est aussi.

Dans le cas où la tension de drain est supérieure au premier palier de Coulomb, il y a toujours existence d'un courant, quelle que soit la valeur de la tension grille. Cependant, cette tension permet de moduler le nombre d'électrons passant dans le puits de la même manière qu'exposé précédemment. La tension de grille permet ainsi de contrôler la valeur du courant transitant entre la source et le drain, sans toutefois permettre de l'annuler.

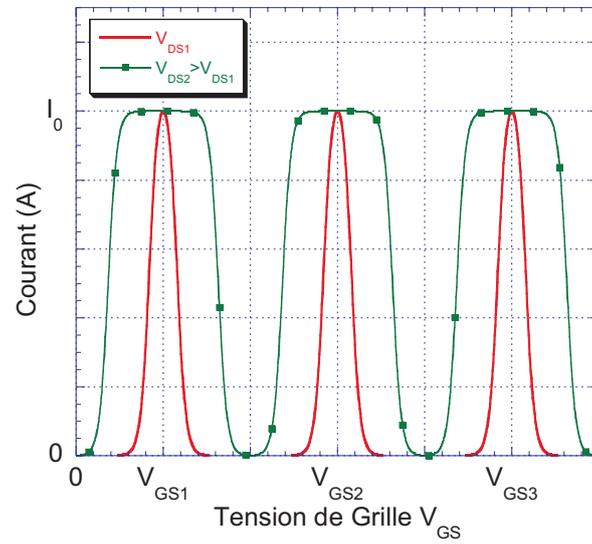


FIG. 2.28. Caractéristique $I(V_{GS})$ idéale du SET.

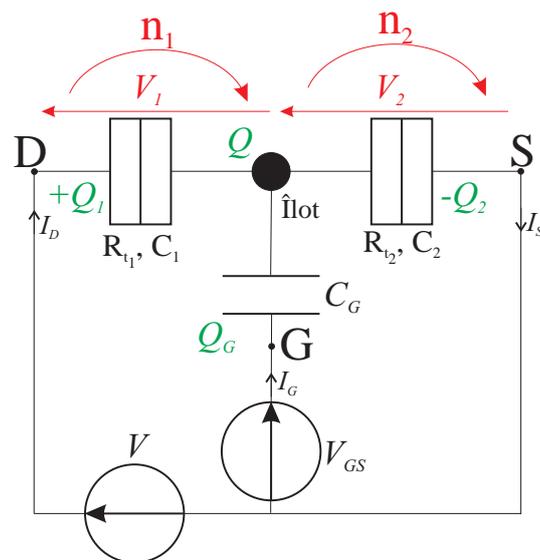


FIG. 2.29. Schéma électrique équivalent du SET et notations utilisées.

IV-C Mise en équation

Le modèle électrique du transistor à un électron est présenté en figure 2.29. Afin de calculer les différents seuils de transition, nous allons effectuer la même démarche que pour la structure MIMIM. La seule différence réside maintenant dans l'adjonction du condensateur C_G qui induit une charge Q_G dans l'équation de conservation de la charge. Nous tiendrons compte, en outre, des charges parasites par l'intermédiaire du paramètre q_0 .

MISE EN ÉQUATION

Nous pouvons écrire :

- la conservation globale de la charge

$$Q = Q_2 - Q_1 - Q_G ; \quad (2.54)$$

- que, par effet tunnel, les électrons transitent un à un et que la charge dans l'îlot est par conséquent quantifiée ; de plus, nous tenons compte des charges parasites pouvant exister au sein du transistor par l'intermédiaire du paramètre q_0

$$Q = -n\bar{e} + q_0 \text{ avec } n \in \mathbb{Z}, \quad (2.55)$$

- la relation fondamentale des condensateurs

$$\begin{cases} Q_1 = C_1 V_1 \\ Q_2 = C_2 V_2 \\ Q_G = C_G (V_{GS} - V_2) \end{cases}, \quad (2.56)$$

- et...

$$V = V_1 + V_2. \quad (2.57)$$

CALCUL DE L'ÉNERGIE TOTALE

L'énergie totale du système nous est toujours donnée comme la somme des énergies potentielles du système à laquelle on soustrait l'ensemble des travaux effectués par les sources de tension

$$\mathcal{E} = E_p - W. \quad (2.58)$$

- L'énergie potentielle, d'origine électrostatique, correspond à l'énergie emmagasinée dans les 3 condensateurs

$$E_p = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} + \frac{Q_G^2}{2C_G} = \frac{C_1 V_1^2}{2} + \frac{C_2 V_2^2}{2} + \frac{C_G (V_{GS} - V_2)^2}{2}. \quad (2.59)$$

Le calcul de V_1 et V_2 s'effectue très facilement à partir du système d'équation (2.54), (2.55), (2.56) et (2.57), en exprimant l'ensemble des variables en fonction de la tension totale appliquée V et du nombre d'électrons n présents dans l'îlot

$$\begin{cases} V = V_1 + V_2 \\ n\bar{e} - q_0 = Q_1 - Q_2 + Q_G = C_1 V_1 - (C_2 + C_G) V_2 + C_G V_{GS} \end{cases} \quad (2.60)$$

La résolution de ce système donne alors comme expression pour V_1 et V_2

$$\begin{cases} V_1 = [(C_2 + C_G)V + (n\bar{e} - q_0 - C_G V_{GS})] / C_{eq} \\ V_2 = [C_1 V - (n\bar{e} - q_0 - C_G V_{GS})] / C_{eq} \end{cases}, \quad (2.61)$$

avec, cette fois, $C_{eq} = C_1 + C_2 + C_G$. En remplaçant les expressions de V_1 et V_2 dans l'équation (2.59) nous obtenons alors pour l'énergie potentielle du système

$$E_p = \frac{1}{2C_{eq}} [C_1 C_2 V^2 + C_1 C_G (V - V_{GS})^2 + C_2 C_G V_{GS}^2 + (n\bar{e} - q_0)^2]. \quad (2.62)$$

- Le travail fourni par les sources se décompose toujours en 2 travaux élémentaires, l'un pour injecter n_1 électrons par la jonction 1, l'autre pour injecter n_2 électrons par la jonction 2,

$$W = W_1 + W_2. \quad (2.63)$$

Si un électron a été extrait par la jonction 2, cette jonction peut être considérée comme passante. Ce faisant, la jonction 1 exhibe son caractère capacitif (c'est l'hypothèse de passage séquentiel des électrons !), de même que le condensateur de grille C_G . Les charges Q_G et Q_1 doivent donc se rééquilibrer. Le travail fourni par les sources de tension V et V_{GS} nécessaire à un tel rééquilibrage de charges s'écrit (cf. notations Fig. 2.29)

$$\delta W_2 = \int V I_D(t) dt + \int V_{GS} I_G(t) dt = V \Delta Q_1 + V_{GS} \Delta Q_G, \quad (2.64)$$

soit en fonction des tensions

$$\delta W_2 = V C_1 \Delta V_1 + V_{GS} C_G \Delta (V_{GS} - V_2) = V C_1 \Delta V_1 - V_{GS} C_G \Delta V_2. \quad (2.65)$$

Or, lorsqu'un électron est extrait par la jonction 2, $n_2 \rightarrow n_2 + 1$ et $n \rightarrow n - 1$ induisant une variation des tensions V_1 et V_2

$$V_1 \rightarrow V_1 - \frac{\bar{e}}{C_{eq}} \quad \text{et} \quad V_2 \rightarrow V_2 + \frac{\bar{e}}{C_{eq}}. \quad (2.66)$$

Au final, nous trouvons donc que si n_2 électrons ont été extraits de la jonction 2, les sources ont dû fournir le travail

$$W_2 = -n_2 \left(\frac{\bar{e} C_1 V}{C_{eq}} + \frac{\bar{e} C_G V_{GS}}{C_{eq}} \right) \quad (2.67)$$

Si maintenant nous considérons qu'un électron a été injecté par la jonction 1, cette jonction peut être considérée comme passante. Ce faisant, la jonction 2 exhibe son caractère capacitif, de même que le condensateur de grille C_G . Les charges Q_G et Q_2 se rééquilibrent imposant aux sources de tension V et V_{GS} de fournir le travail

$$\delta W_1 = \int V I_D dt + \int V_{GS} I_G dt. \quad (2.68)$$

Étant donné que $I_D = I_S - I_G$, en remplaçant I_D par cette expression dans celle de δW_1 , nous trouvons

$$\delta W_1 = \int V I_S(t) dt + \int (V_{GS} - V) I_G(t) dt = V \Delta Q_2 + (V_{GS} - V) \Delta Q_G, \quad (2.69)$$

soit en fonction des tensions

$$\delta W_2 = V C_2 \Delta V_2 + (V_{GS} - V) C_G \Delta (V_{GS} - V_2) = V C_2 \Delta V_2 - (V_{GS} - V) C_G \Delta V_2. \quad (2.70)$$

Or, lorsqu'un électron est injecté par la jonction 1, nous avons $n_1 \rightarrow n_1 + 1$, $n \rightarrow n + 1$ et variation de la tension V_2

$$V_2 \rightarrow V_2 - \frac{\bar{e}}{C_{eq}}. \quad (2.71)$$

De sorte que, finalement, nous trouvons que si n_2 électrons ont été extraits de la jonction 2, les sources ont dû fournir le travail

$$W_2 = -n_1 \left(\frac{\bar{e} C_2 V}{C_{eq}} + \frac{\bar{e} C_G (V - V_{GS})}{C_{eq}} \right) \quad (2.72)$$

L'énergie totale du système s'écrit alors (avec $n = n_1 - n_2$)

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2C_{eq}} \left\{ C_1 C_2 V^2 + C_1 C_G (V - V_{GS})^2 + C_2 C_G V_{GS}^2 + (n\bar{e} - q_0)^2 \right\} + \frac{\bar{e}}{C_{eq}} \left\{ [n_1(C_2 + C_G) + n_2 C_1] V - n C_G V_{GS} \right\}. \quad (2.73)$$

ÉTUDE DES TRANSITIONS POSSIBLES

Comme pour la structure MIMIM, à température nulle, l'évolution du système ne peut s'effectuer que dans le sens d'une diminution de l'énergie totale. En calculant l'ensemble des transitions possibles du système, la condition de décroissance de l'énergie nous permet de connaître les plages de tension sur lesquelles les transitions envisagées peuvent effectivement avoir lieu.

jonction 2 • Si $n_2 \rightarrow n_2 + 1$ alors $n \rightarrow n - 1$ et

$$\Delta \mathcal{E}_{n_2+1} = \frac{\bar{e}}{2C_{eq}} \left[-(2n - 1)\bar{e} + 2(q_0 + C_G V_{GS}) + 2V C_1 \right] \quad (2.74)$$

• Si $n_2 \rightarrow n_2 - 1$ alors $n \rightarrow n + 1$ et

$$\Delta \mathcal{E}_{n_2-1} = \frac{\bar{e}}{2C_{eq}} \left[+(2n + 1)\bar{e} - 2(q_0 + C_G V_{GS}) - 2V C_1 \right] \quad (2.75)$$

jonction 1 • Si $n_1 \rightarrow n_1 + 1$ alors $n \rightarrow n + 1$ et

$$\Delta \mathcal{E}_{n_1+1} = \frac{\bar{e}}{2C_{eq}} \left[+(2n + 1)\bar{e} - 2(q_0 + C_G V_{GS}) + 2V(C_2 + C_G) \right] \quad (2.76)$$

- Si $n_1 \rightarrow n_1 - 1$ alors $n \rightarrow n - 1$ et

$$\Delta \mathcal{E}_{n_1-1} = \frac{\bar{e}}{2C_{eq}} \left[-(2n-1)\bar{e} + 2(q_0 + C_G V_{GS}) - 2V(C_2 + C_G) \right] \quad (2.77)$$

Les seules transitions viables sont celles pour lesquelles il y a abaissement de l'énergie, *i.e.* les transitions pour lesquelles $\Delta \mathcal{E} < 0$. Nous trouvons alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta \mathcal{E}_{n_2+1} < 0 \Rightarrow V < \frac{(2n-1)\bar{e} - 2(q_0 + C_G V_{GS})}{2C_1} \\ \Delta \mathcal{E}_{n_2-1} < 0 \Rightarrow V > \frac{(2n+1)\bar{e} - 2(q_0 + C_G V_{GS})}{2C_1} \\ \Delta \mathcal{E}_{n_1+1} < 0 \Rightarrow V < \frac{-(2n+1)\bar{e} + 2(q_0 + C_G V_{GS})}{2(C_2 + C_G)} \\ \Delta \mathcal{E}_{n_1-1} < 0 \Rightarrow V > \frac{-(2n-1)\bar{e} + 2(q_0 + C_G V_{GS})}{2(C_2 + C_G)} \end{array} \right. \quad (2.78)$$

Nous constatons que les conditions de transitions sont très proches de celles trouvées lorsque nous avons considéré la présence de charges parasites dans une structure MIMIM (Eq. 2.50). En effet, tout comme les charges parasites, la tension de grille V_{GS} a pour conséquence de changer l'état de charge effectif de l'îlot, les zones de blocage/passage se trouvant alors juste décalées. Parallèlement, les charges parasites agissent uniquement comme un *offset* q_0/C_G sur la tension de grille : les conséquences néfastes des charges parasites qui apparaissaient dans le cadre de l'étude de la structure MIMIM, ont par conséquent disparu⁵. Nous pouvons alors définir une tension effective de grille $V'_{GS} = V_{GS} + q_0/C_G$ de façon à s'affranchir de l'inconnue q_0 .

À défaut de pouvoir tracer les diagrammes de transitions, compte tenu du nombre de variables du problème (V, V_{GS}, n), nous allons tracer un diagramme montrant les zones de blocage total des électrons dans le plan (V, V_{GS}). Dans ce plan, présenté en figure 2.30, les différentes droites représentent les limites des transitions viables données par le système de l'équation. (2.78), en fonction du nombre n d'électrons présents dans l'îlot. Les zones colorées correspondent aux différentes zones de blocage total des électrons. La forme particulière de ce diagramme lui vaut d'être surnommé « caractéristique en diamant ».

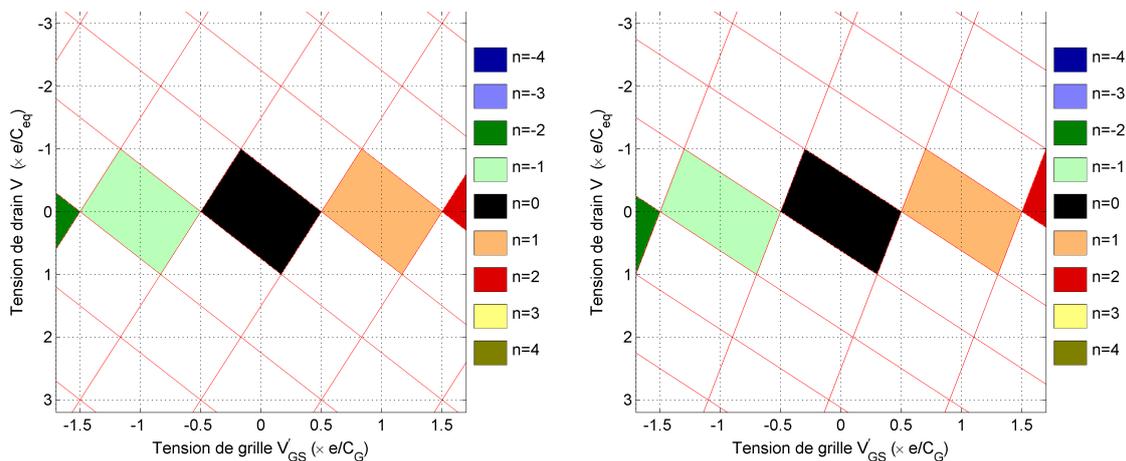
Comme nous avons pu le décrire dans la description phénoménologique, à tension de drain donnée, inférieure au premier seuil, l'action de la tension de grille permet alternativement le passage puis le blocage des électrons. Ainsi, nous constatons que pour des valeurs demi-entières de \bar{e}/C_G de la tension de grille V'_{GS}

$$V'_{GS_{seuil}} = \dots, -\frac{3\bar{e}}{2C_G}, -\frac{\bar{e}}{2C_G}, \frac{\bar{e}}{2C_G}, \frac{3\bar{e}}{2C_G}, \dots = \frac{(2k+1)\bar{e}}{2C_G} \quad \forall k \in \mathbb{Z}, \quad (2.79)$$

le blocage des électrons disparaît. Autour de cette zone, la plus petite tension V_{DS} appliquée permet le passage des électrons à travers la jonction. La caractéristique courant/tension de grille se traduit donc par des pics de courant autour des tensions de seuil de grille comme sur la figure 2.28, la distance entre 2 pics successifs étant donnée par l'écart entre 2 seuils *i.e.*

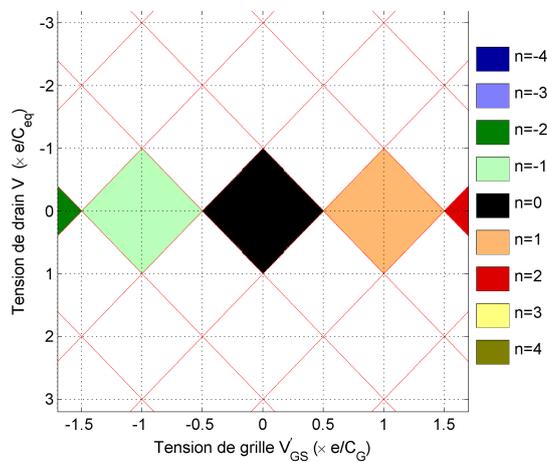
$$\Delta V_{GS} = \frac{\bar{e}}{C_G}. \quad (2.80)$$

5. Toutefois, l'offset se révélant différent pour chacun des transistors composant un circuit, les charges parasites peuvent encore être un frein à la réalisation de puces à SET.



(a) $C_2 = C_G = C_1$

(b) $C_2 = C_G = 2C_1$



(c) $C_2 = C_G = C_1/2$

FIG. 2.30. Transitions possibles des électrons à $T = 0$ K dans le cas d'un transistor à un électron pour diverses valeurs de capacités.

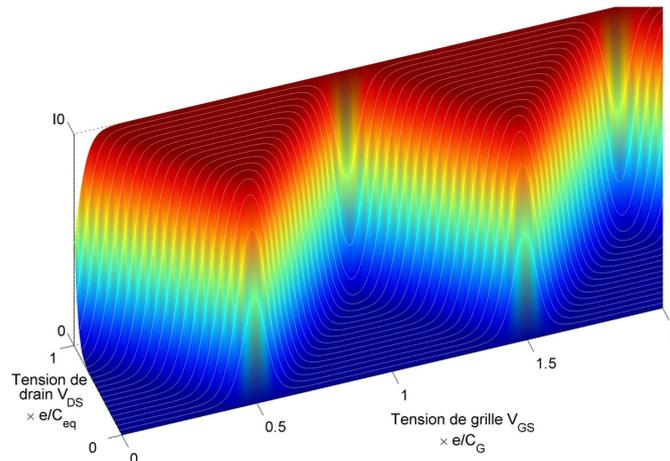


FIG. 2.31. Allure de la caractéristique $I(V_{DS}, V_{GS})$ idéale du SET pour $2C_1 = C_2 = C_G$.

La figure 2.31 illustre à ce moment l'allure en diamant si particulière du courant dans un SET dans le plan (V, V_{GS}) à une température proche de 0K pour une configuration où $2C_1 = C_2 = C_G$.

V Conclusion

Au travers de ce chapitre nous avons pu constater les avantages que pourrait apporter le blocage de Coulomb dans le fonctionnement des composants électroniques. Ainsi, le contrôle précis de la charge transitant dans le dispositif allié aux très faibles dimensions de ce type de composants fait, du blocage de Coulomb, une alternative très prometteuse aux technologies MOS actuelles. Le SET, par exemple, possède tous les attributs d'un transistor, ou tout du moins, tout ce que l'on attend d'un transistor dans des applications logiques. Il permet, en effet, de réaliser un interrupteur commandé, base de tout circuit numérique. Son haut degré de miniaturisation est un gros avantage pour la densité d'intégration.

Le blocage de Coulomb est ainsi devenu, en quelques années, un champ de recherche en pleine effervescence. En particulier, les dispositifs à blocage de Coulomb en silicium représentent une solution d'avenir, à moyen terme, permettant de concevoir à l'aide d'une même technologie des dispositifs alliant les avantages des dispositifs à un électron à la robustesse des transistors MOS. En effet, un des gros points faibles des dispositifs à un électron réside dans le faible courant véhiculé, conséquence directe du faible nombre de charges transitant dans le composant. L'avenir se cantonnera-t-il alors à l'élaboration de dispositifs hybrides alliant les avantages de deux technologies ? Une chose est sûre, si les composants à blocage de Coulomb, sur des matériaux semi-conducteurs tendent à se développer, la compréhension des phénomènes mis en jeu et la simulation de ces nouveaux dispositifs vont devenir primordiales. Nous avons vu notamment que les méthodes employées, afin de décrire les dispositifs métalliques, semblent montrer leurs limites dès qu'il s'agit d'étudier les boîtes quantiques en silicium, en raison de la quantification des niveaux d'énergie plus prononcée dans les semi-conducteurs.

Mais avant de décrire, avec plus de précision, les particularités des îlots quantiques semi-conducteurs dans la partie II de cet ouvrage, nous allons passer en revue, dans le chapitre suivant, un état de l'art de ce qui se fait à ce jour en matière de dispositifs à blocage de Coulomb (métalliques et semi-conducteurs) ainsi que les applications envisagées.

Chapitre 3

Blocage de Coulomb : un état de l'art

L'OBJET du présent chapitre est de présenter un état de l'art actuel des réalisations de composants électroniques utilisant les effets du blocage de Coulomb. Loin d'être exhaustive, la liste suivante dévoile cependant quelques uns des dispositifs les plus significatifs, parmi une kyrielle actuellement à l'étude, une revue plus complète pouvant être trouvée, à titre indicatif, en référence [67].

I Blocage de Coulomb et MOSFET

Jusqu'à présent, nous avons traité le blocage de Coulomb comme un phénomène, basé sur l'utilisation d'îlots de taille nanométrique, visant à améliorer les dispositifs classiques. Or, les dimensions des transistors MOS diminuant et atteignant elles aussi un ordre de grandeur nanométrique, nous commençons à observer des effets, non intentionnels, de blocage de Coulomb dans les dispositifs actuels à basse température (exemple, en référence [63], pour un transistor de 100 nm de longueur de grille à 35 mK). Ainsi est-il possible de reconnaître en figure 3.1 la caractéristique « diamant » $I_D(V_{DS}, V_{GS})$ si particulière des transistors à un électron.

Dans un transistor MOS l'îlot n'est pas formé par la déposition volontaire d'une nanoparticule, séparée des électrodes source et drain par un oxyde tunnel, mais par un puits de potentiel local. Si l'origine de ce puits est encore assez floue, l'hypothèse d'un confinement lié à un dopant, ou à un agrégat de dopants, reste la plus probable.

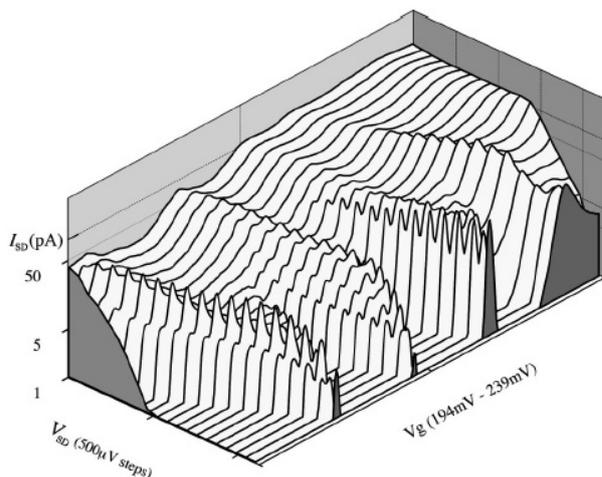


FIG. 3.1. Courant circulant, à 35 mK, entre la source et le drain d'un transistor MOS de 100 nm de longueur de grille en fonction de la tension source/drain et de la tension de grille appliquée [63].

II Blocage de Coulomb dans les dispositifs métalliques

II-A Le transistor à un électron

Les transistors métalliques à un électron furent les premiers transistors basés sur le blocage de Coulomb à être réalisés. Dans ces dispositifs, les matériaux utilisés pour les électrodes ainsi que l'(les) îlot(s) sont métalliques, le plus souvent en aluminium ou en or. Suivant les procédés de réalisation employés, on distingue deux grandes familles de SET métalliques : les SET « conventionnels », similaires à ceux présentés dans le chapitre précédent, composés d'un îlot métallique unique relié aux électrodes source et drain par deux jonctions tunnel et dont le niveau de Fermi est contrôlé, par couplage capacitif, par l'intermédiaire d'une électrode de grille ; et les SET à îlots multiples où il existe un grand nombre de grains métalliques entre la source et le drain, tous séparés les uns des autres par des jonctions tunnel.

SET À ÎLOT UNIQUE

Dans ce type de dispositif, le défi technologique réside dans la création d'un îlot de quelques nanomètres, généralement par lithographie électronique, séparé des deux électrodes par une fine jonction tunnel. Bien entendu, la résolution actuelle de la lithographie ne permet pas de réaliser directement des composants avec de telles contraintes ; il faut donc avoir recours à un certain nombre de ruses. L'une d'entre elles, imaginée par une équipe de NEC, consiste en une évaporation d'aluminium sous trois angles différents afin de fabriquer, de façon reproductible, des électrodes suffisamment proches pour permettre le passage des électrons par effet tunnel *via* l'îlot (Fig. 3.2). Le SET métallique ainsi réalisé, dont l'îlot mesure quelque 20 nm, est présenté en figure 3.3a. L'îlot est encore légèrement trop gros pour donner lieu à du blocage de Coulomb à température ambiante mais offre une observation très nette du phénomène de blocage total de charge décrit au chapitre précédent (section IV-B) pour des températures inférieures à 100 K (Fig. 3.3b). En effet, les valeurs des différentes capacités extraites des caractéristiques courant/tension de grille montrent que l'énergie de charge $\bar{e}^2/2C_{eq} = 11.4$ meV ne devient supérieure à l'énergie thermique que pour des températures inférieures à environ 130 K. Enfin, comme l'illustre la figure 3.4, nous retrouvons bien la caractéristique en « diamant » des transistors à un électron lorsque le courant est étudié en fonction de la tension source/drain pour plusieurs tensions de grille.

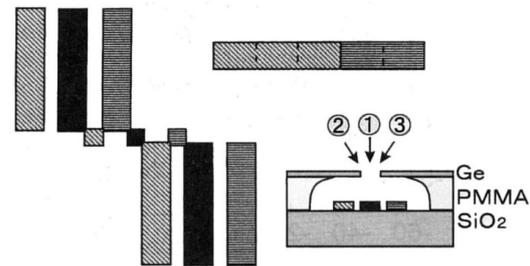


FIG. 3.2. Principe de l'évaporation de l'aluminium sous trois angles différents assurant la création en trois étapes (symbolisées par des hachures spécifiques) de deux électrodes et d'un îlot suffisamment proches pour permettre le passage des électrons par effet tunnel [56].

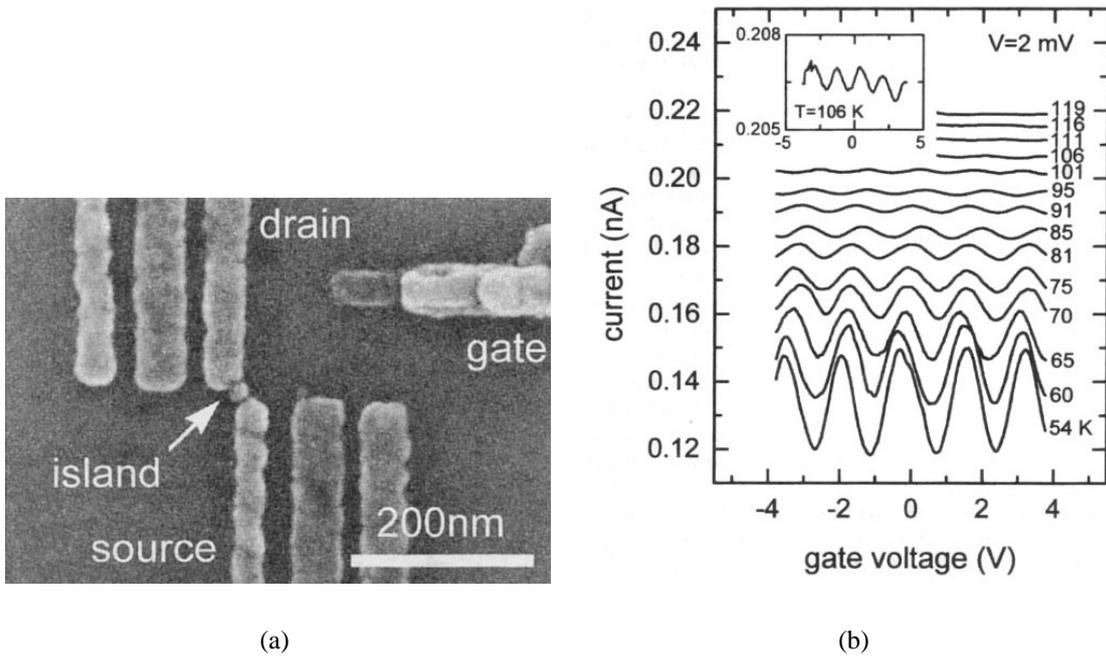


FIG. 3.3. (a) Image, au microscope électronique à balayage, du transistor à un électron (dont l'îlot mesure 20 nm) réalisé à partir de l'évaporation en trois étapes. (b) Caractéristique courant/tension de grille du transistor pour plusieurs températures. La tension source-drain vaut 2 mV et les courbes ne sont pas translatées par rapport à l'origine. En insert, est présenté un détail de la caractéristique à 106 K [56].

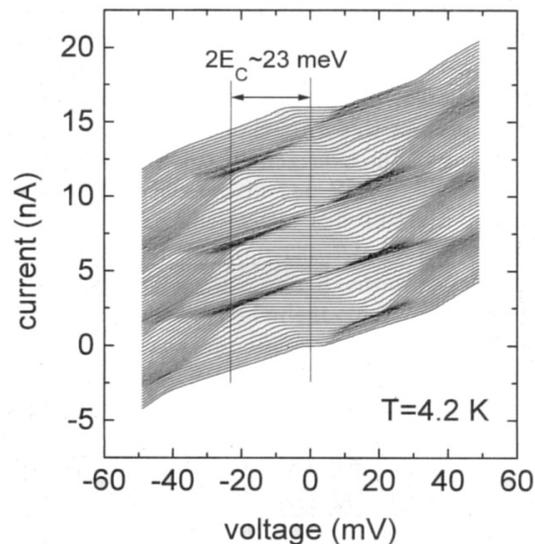


FIG. 3.4. Caractéristique $I_D(V_{DS})$ à 4.2 K pour différentes tensions de grille. Dans un but de clarté, les différentes courbes sont translatées de 20 pA [56].

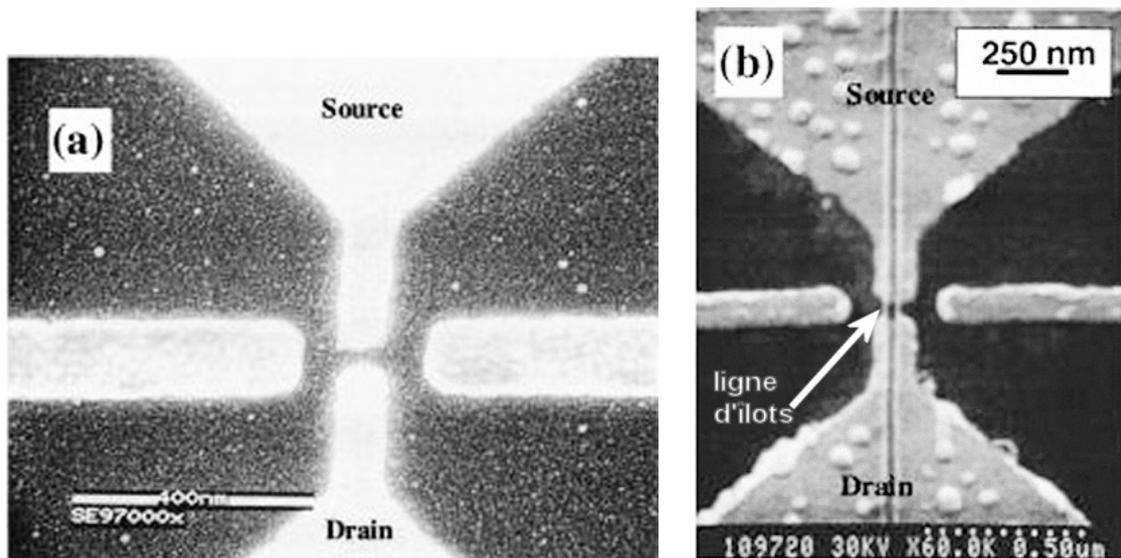


FIG. 3.5. (a) SET conçu à partir de nanoparticules d'or déposées sur toute la surface par émission et dépôt de gouttelettes de métal à l'aide d'une source ionique à métal liquide (LMIS) [62]. (b) Dispositif identique au précédent mais ayant subi une étape de gravure après le dépôt des grains d'or. Seule une ligne, de 20 nm de largeur, reste protégée par de la résine [62].

SET À ÎLOTS MULTIPLES

Une autre manière de s'affranchir des limites de la lithographie électronique consiste à fabriquer des îlots multiples, par dépôt de grains métalliques de taille nanométrique, à l'aide d'une source ionique de métal liquide (*Liquid Metal Ion Source* ou LMIS). Couplé à des techniques de lithographie électronique classiques, il est possible de réaliser, entre deux électrodes source et drain, une matrice d'îlots (Fig. 3.5a). Notons que les nanoparticules peuvent ultérieurement être gravées afin de n'en conserver qu'une ligne, la plus mince possible, reliant la source au drain (Fig. 3.5b).

La figure 3.6a présente, pour un tel dispositif ne comportant qu'une matrice de 8×5 îlots entre la source et le drain (8 entre source et drain sur 5 en largeur), une caractéristique $I_D(V_{DS})$ (à tension de grille nulle) dont la zone de blocage reste très nette jusqu'à une température de 185 K. Bien entendu, avec l'élévation de la température, la tension seuil de passage des électrons diminue (Fig. 3.6b), du fait de l'augmentation de l'énergie thermique relativement à l'énergie de charge. Comme le prévoit la théorie, la dimension des îlots influe notablement sur la valeur du seuil en tension (cf. Fig. 3.6 : les seuils sont d'autant plus importants que les îlots sont petits). Nous constatons aussi que l'augmentation du nombre de chemins de conduction possibles favorise la diminution de la largeur des paliers.

Toutefois, même si ce procédé permet de concevoir des îlots de dimensions propices à l'apparition du blocage de Coulomb à température ambiante, il reste difficile à employer dans des technologies silicium en raison de la contamination importante apportée par un métal tel que l'or.

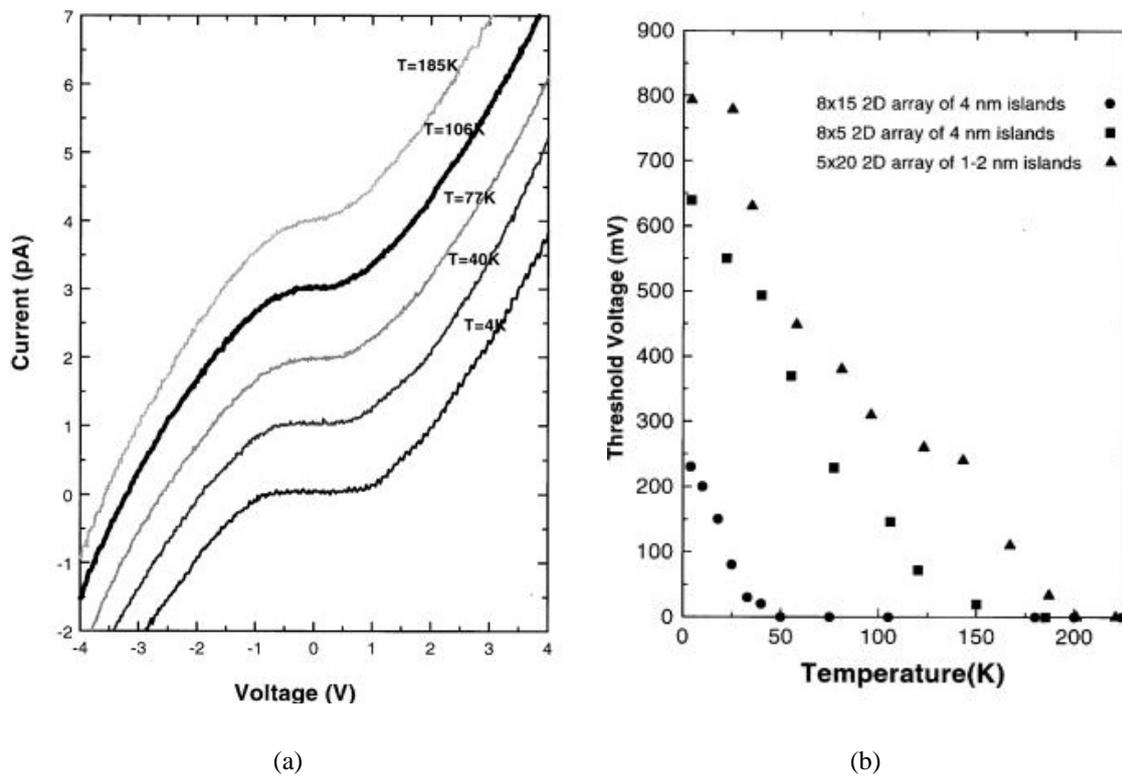


FIG. 3.6. (a) Caractéristique $I_D(V_{DS})$ à tension de grille nulle d'une matrice de 8×5 îlots pour plusieurs températures [62]. (b) Évolution du seuil de blocage de Coulomb en fonction de la température pour plusieurs dispositifs comportant un nombre variable de nanoparticules [62].

III Blocage de Coulomb dans les dispositifs sur silicium

III-A Transistor à un électron : méthode lithographique

À l'instar des SET métalliques, deux voies technologiques peuvent être envisagées afin de réaliser un SET semi-conducteur : soit par le biais des méthodes les plus pointues de la lithographie soit à l'aide de nanocristaux de silicium ou de germanium déposés entre deux électrodes. Cette sous-section est consacrée à la première solution, les suivantes aux méthodes usant de nanocristaux.

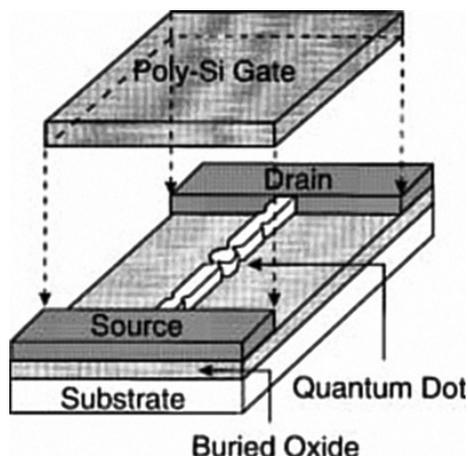


FIG. 3.7. SET réalisé à partir d'un fil quantique de silicium dont la section avoisine les $15 \times 15 \text{ nm}^2$. Les fluctuations inhérentes à la lithographie électronique permettent la formation de constriction géométrique [70].

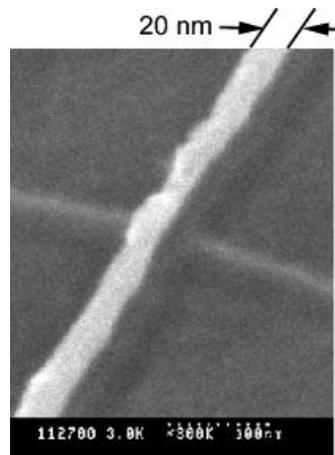
Un des procédés de fabrication de transistors à un électron semi-conducteur, à partir de méthodes lithographiques, repose sur la fabrication d'un fil de silicium à l'aide d'une lithographie *e-beam* associée à une gravure ionique réactive (RIE). Ce fil, d'une trentaine de nanomètres de section [70], est ensuite oxydé de façon à obtenir un fil de silicium d'une quinzaine de nanomètres de section (Fig.3.7). Cependant, les imperfections de la lithographie électronique induisent une légère variation de la largeur du fil, variations accentuées par l'étape d'oxydation (Fig. 3.8a). Les fluctuations de largeur du fil se traduisent par l'apparition d'une succession de boîtes quantiques séparées les unes des autres par des constriction géométriques. *A priori*, des nombreux îlots formés par les constriction, le plus petit réglera l'énergie de charge et donc le seuil en tension.

À partir de la caractéristique courant/tension de grille, présentée en figure 3.8b, nous constatons que les îlots sont suffisamment petits pour assurer du blocage de charge à température ambiante. Toutefois, à de telles températures, nous n'observons plus de pics de conduction mais des paliers. Il faut descendre en dessous de 116 K pour revoir apparaître les pics prévus par la théorie. Remarquons, en outre, que les îlots en silicium ne mesurant que 12 nm de diamètre, les effets de quantification doivent être pris en compte en plus de l'énergie de charge d'origine électrostatique [70].

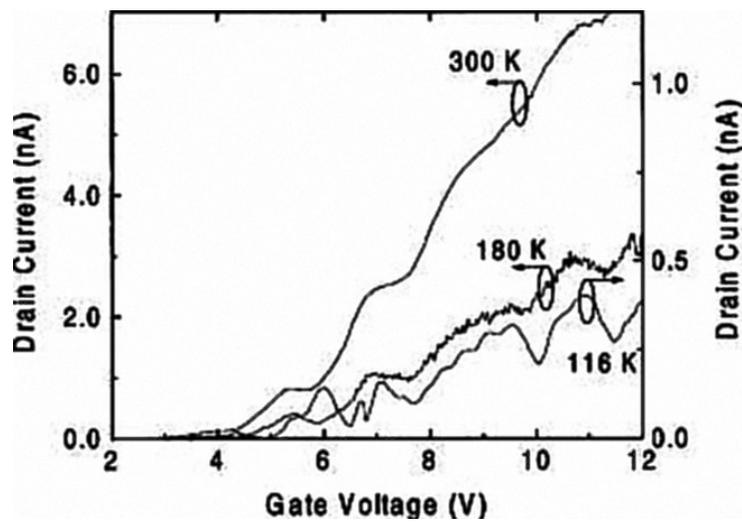
III-B Réalisation de nanocristaux de silicium

Une autre méthode de réalisation des transistors à un électron en silicium consiste, comme pour les îlots métalliques, à fabriquer, en premier lieu, des nanocristaux de silicium (ou, plus généralement, semi-conducteurs) dans un oxyde permettant le passage des électrons par effet tunnel. Pour cela, plusieurs techniques peuvent être mises en œuvre, parmi lesquelles on distingue :

- les méthodes basées sur la déposition de vapeur chimique sous faible pression (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition* LPCVD) permettant la formation de nanocristaux de 2 à 10 nanomètres de diamètre sur un oxyde tunnel (ceux-ci étant, par la suite, recouverts *in situ* d'oxyde de silicium) ;



(a)



(b)

FIG. 3.8. (a) Photographie, au microscope électronique à balayage, du fil de silicium après l'étape d'oxydation [70]. (b) Caractéristique courant/tension de grille du transistor à fil de silicium pour plusieurs températures, la tension de drain étant maintenue constante à $V_{DS} = 100$ mV [70].

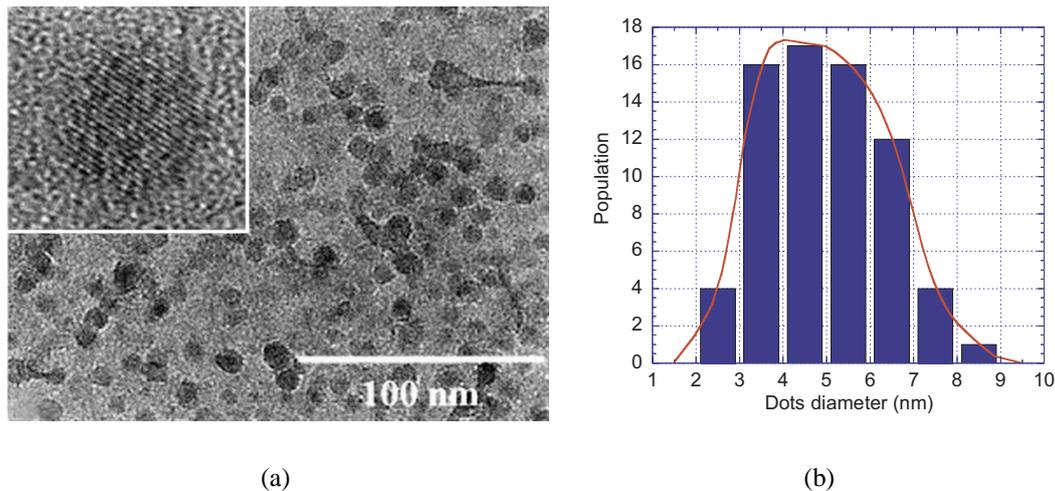


FIG. 3.9. (a) Vue, au microscope électronique à transmission, de nanocristaux de silicium (d'une densité d'environ $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) déposés sur du SiO_2 . En insert, une image au microscope électronique à haute résolution, d'un nanocristal, de 7.5 nm de diamètre, dont on voit le plan cristallin [1 1 1] [50]. (b) Statistique sur 70 nanocristaux comptabilisant la population d'îlots de silicium ayant un diamètre donné [50].

- et les méthodes d'implantation où des ions de silicium (ou de germanium) sont implantés dans une couche de SiO_2 afin de l'enrichir. La cristallisation s'opère alors après un recuit à des températures de l'ordre de 900°C .

La figure 3.9a présente les nanocristaux obtenus à l'aide d'une technique de dépôt [50]. Comme nous pouvons le constater, les îlots de silicium conservent leur caractère cristallin et leur forme peut être largement assimilée à une sphère. Nous verrons, dans la suite de ce mémoire, que ces deux propriétés seront primordiales lors de l'étude théorique de ce type de dispositif. Ainsi le caractère cristallin nous permettra-t-il de conserver la notion de masse effective des électrons au sein de l'îlot (si celui-ci n'est pas trop petit cf. Chap. 7) tandis que leur aspect sphérique nous permettra de profiter de propriétés de symétrie plus qu'avantageuses, d'un point de vue numérique. La figure 3.9b nous assure, quant à elle, que la taille moyenne des nanocristaux créés (3 à 5 nm de diamètre en majorité) est suffisamment faible pour espérer observer du blocage de Coulomb à température ambiante. La densité des îlots varie suivant les paramètres de dépôt entre 10^{11} et 10^{12} cm^{-2} .

III-C Transistor à nanocristaux de silicium

À partir des nanocristaux réalisés par une des méthodes décrites précédemment, il est alors possible de déposer des électrodes en aluminium à l'aide des techniques de lithographie électronique et de gravure classiques [51] (Fig. 3.10). Les caractéristiques du transistor, ainsi formé, sont présentées en figure 3.11a et 3.11b. Il est particulièrement intéressant de constater que les paliers de Coulomb (0.27 V de largeur) de la caractéristique $I_{DS}(V_{DS})$ restent parfaitement visibles, même à température ambiante (Fig. 3.11a), ainsi que les pics de courant de la caractéristique $I_{DS}(V_{GS})$ (Fig. 3.11b).

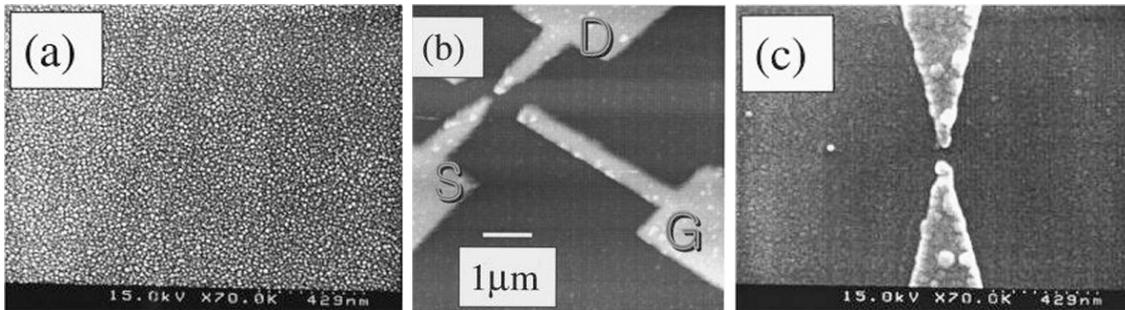


FIG. 3.10. (a) Vue, au microscope électronique à balayage, d'un ensemble d'îlots de silicium créés par déposition [51]. La densité moyenne des îlots de $3.85 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ permet d'estimer la distance entre deux nanocristaux à 16 nm. (b) Image, au microscope à force atomique, du transistor à un électron réalisé après déposition des électrodes de source, de drain et de grille [51]. (c) Détail de la région active du SET [51].

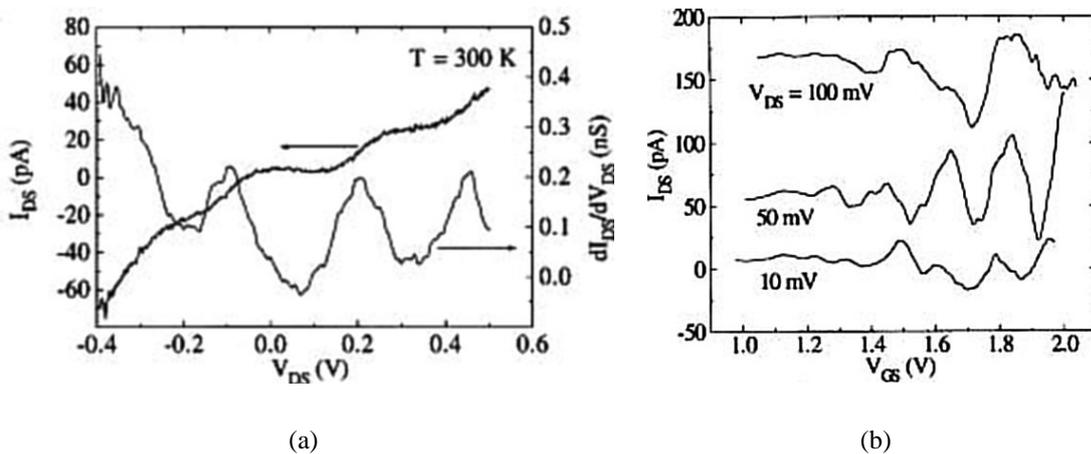


FIG. 3.11. (a) Caractéristique $I_{DS}(V_{DS})$ du SET mesurée à température ambiante [51]. La conductance dI_{DS}/dV_{DS} est également représentée. (b) Caractéristique $I_{DS}(V_{GS})$ pour plusieurs valeurs de la tension drain V_{DS} [51].

III-D Application aux cellules mémoire

De même que le blocage de Coulomb semble une solution prometteuse, en vue d'améliorer les transistors actuels, son utilisation, et plus généralement celle de nanocristaux semi-conducteurs dans des dispositifs de type mémoire FLASH, pourrait pallier les problèmes inévitables auxquels ces mémoires vont devoir faire face dans les prochaines années. Nous allons donc présenter, dans cette sous-section, les effets de l'apport de nanocristaux de silicium dans deux types de mémoire actuellement à l'étude.

CELLULE MÉMOIRE À GRILLE FLOTTANTE GRANULAIRE

Un premier champ de recherche s'est porté sur le remplacement de la grille flottante par une couche d'îlots nanométriques (Fig. 3.12). À l'aide d'une technique de dépôt, semblable à celle décrite dans les sous-sections précédentes, une équipe de recherche d'IBM [68] a ainsi réalisé une mémoire contenant des îlots de 5 nm de dimensions caractéristiques (Fig. 3.13a), espacés les uns des autres de 5 nm — soit une densité d'îlots moyenne de 10^{12} cm^{-2} . Bien entendu, dans une telle mémoire, le passage des électrons d'un îlot à l'autre par effet tunnel semble peu probable. L'intérêt des nanocristaux ne réside pas, ici, dans leur utilisation dans le cadre du blocage de Coulomb, mais plutôt dans la répartition de la charge stockée, ordinairement sur une seule et même grille, sur un ensemble discret d'îlots. Par ce biais, on espère augmenter de façon significative les temps de rétention en empêchant le déchargement total de l'information lors de l'apparition d'un éventuel courant tunnel entre le canal et la grille.

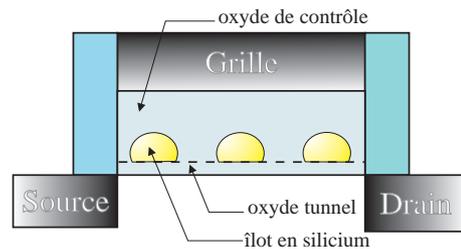


FIG. 3.12. Schéma de principe d'une mémoire à grille flottante granulaire [68].

De par les similitudes existant entre ces mémoires à nanocristaux et les mémoires FLASH classiques, leur principe de fonctionnement reste très proche : en appliquant une tension positive sur la grille de contrôle les électrons viennent charger les îlots à partir du canal de conduction du transistor (par effet tunnel direct à travers l'oxyde de grille). Les électrons stockés induisent alors, de manière électrostatique, un décalage de la tension de seuil du transistor (Fig. 3.14). Même si le blocage de Coulomb n'est pas utilisé en tant que tel pour améliorer le dispositif, l'effet granulaire de la charge apparaît lors du chargement de la grille flottante, les variations de la tension de seuil évoluant de manière discrète (Fig. 3.13b) du fait du nombre entier d'électrons stockés par îlot.

Les avantages attendus, en utilisant ce nouveau type de mémoire, compatible avec les architectures CMOS actuelles, sont nombreux : outre des temps de rétention accrus, le mode d'écriture, par courant tunnel direct, permet d'espérer des temps de chargement très rapide et sous « faible » tension, améliorant, par là même, la durée de vie du composant.

Signalons aussi l'existence d'une mémoire similaire à celle d'IBM mais comportant un double empilement d'îlots de silicium : l'une des rangées comporte des nanocristaux plus petits que l'autre, séparée de la première par un mince oxyde tunnel (cf. Fig. 3.15a et Fig. 3.15b). Ces mémoires ont démontré, expérimentalement, leur supériorité en termes de temps de rétention par rapport aux mémoires ne comportant qu'une seule rangée de nanocristaux (cf. Fig. 3.15c). En fait, l'augmentation significative des temps de rétention est due au phénomène de blocage de Coulomb existant au sein des rangées d'îlots.

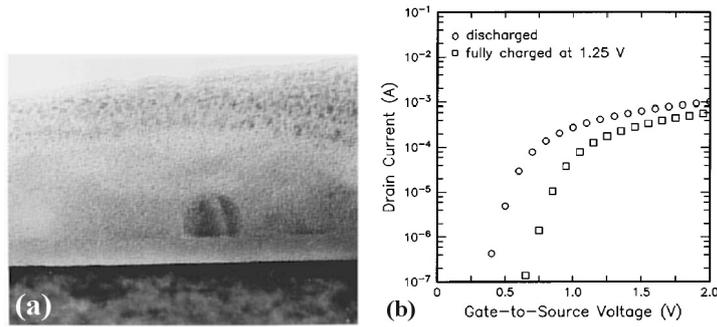


FIG. 3.13. (a) Vue, au microscope électronique à transmission, d'un nanocrystal de silicium enterré dans de la silice. L'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'oxyde tunnel est de 3 nm. La longueur de grille du transistor est de 400 nm et sa largeur vaut $20 \mu\text{m}$ [68]. (b) Caractéristique du courant entre source et drain en fonction de la tension de grille appliquée pour deux états de charge de la « grille flottante », le drain étant maintenu à 100 mV [68].

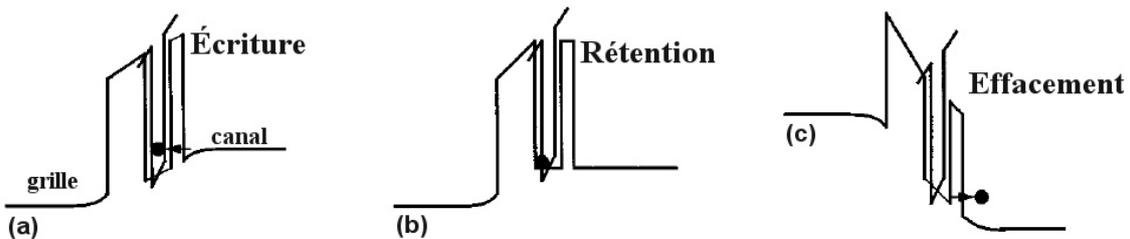


FIG. 3.14. Structure de bande de la mémoire durant les opérations d'écriture (a) de rétention (b) et d'effacement (c) [68].

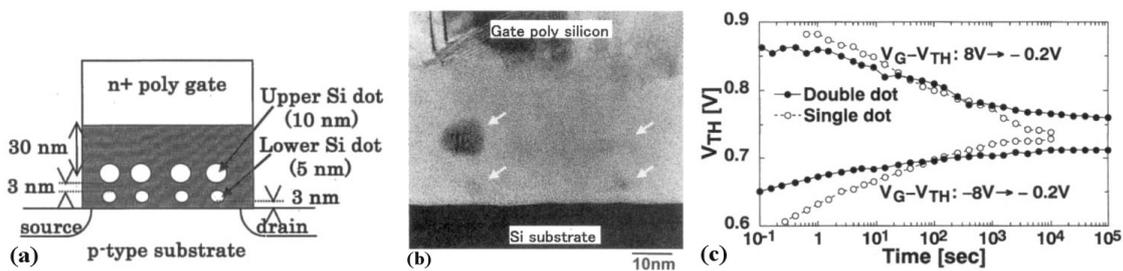


FIG. 3.15. (a) Schéma de principe de la mémoire à double empilement d'îlots de silicium [57] (b) Vue, au microscope électronique à transmission, de la mémoire. Deux rangées d'îlots (l'une contenant des îlots de plus petite taille que l'autre) sont parfaitement visibles [57]. (c) Caractéristique de rétention (tension de seuil V_{TH} du transistor en fonction du temps) de la mémoire à double empilement comparée à une mémoire ne contenant qu'une seule rangée d'îlot [57].

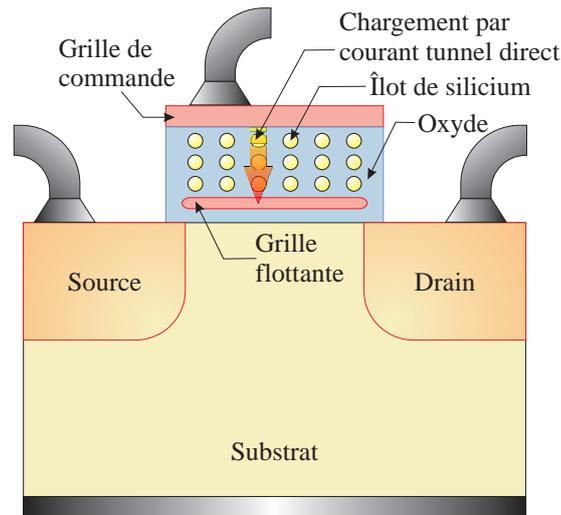


FIG. 3.16. Schéma de principe d'une cellule mémoire FLASH à jonctions tunnel verticales. La particularité de cette mémoire par rapport à son homologue classique réside dans la présence d'îlots de silicium entre la grille de contrôle et la grille flottante. Ceux-ci permettent d'assurer la charge et la décharge de la grille flottante à partir de la grille de contrôle.

CELLULE MÉMOIRE À JONCTIONS TUNNEL VERTICALES

Nous voyons donc que nous pourrions tirer avantage de l'utilisation active d'un tel phénomène, plutôt que de « subir » les effets de blocage de Coulomb. À cette fin, un autre type de mémoire a été proposé en insérant, entre la grille flottante et la grille de contrôle d'une mémoire FLASH classique, des nanocristaux de silicium [59] (Fig. 3.16). Contrairement à son homologue classique, cette cellule assure le chargement et le déchargement de la grille flottante par l'intermédiaire des îlots à partir de la grille de contrôle par courant tunnel direct. L'utilisation des procédés de fabrication de nanocristaux de silicium évoqués précédemment se révèle donc particulièrement adaptée puisque ces techniques sont capables de former des îlots nanométriques séparés par un oxyde tunnel suffisamment fin.

L'oxyde séparant la grille flottante du canal n'a cette fois aucune raison d'être tunnel. Il faut simplement veiller à ce que son épaisseur soit suffisamment faible pour permettre un bon contrôle du canal de conduction tout en prenant garde à limiter les fuites de charges vers le canal par courant tunnel.

Les performances attendues de ce type de mémoire tiennent, tout d'abord, au découplage des phénomènes de rétention et de chargement. En effet, dans les mémoires FLASH classiques, le chargement de la grille flottante ainsi que les temps de rétention dépendent principalement de l'épaisseur d'oxyde situé entre le canal et la grille flottante. Dans la mémoire à jonctions tunnel verticales, les phénomènes physiques liés au chargement/déchargement de la mémoire se situent entre la grille flottante et la grille de contrôle cependant que la rétention reste liée à l'oxyde compris entre la grille et le canal. Cette nouvelle technologie permettrait non seulement d'offrir des avantages en termes de tensions appliquées sur le composant, lors des opérations d'écriture et d'effacement (lesquelles, beaucoup plus faibles que celles utilisées jusqu'à présent, octroieraient une meilleure lon-

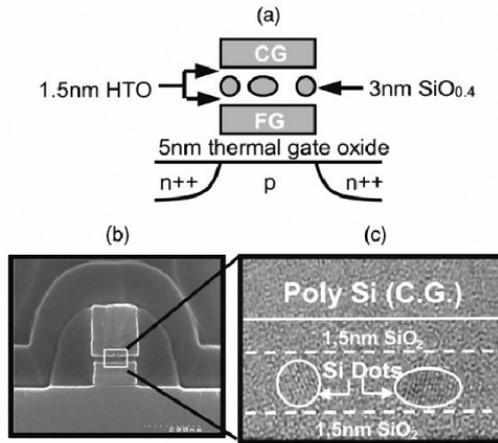


FIG. 3.17. (a) Représentation du point mémoire. (b) Vue au microscope électronique à balayage de la mémoire. (c) Image au microscope électronique à transmission de la région contenant les nanocristaux de silicium. La taille des îlots peut être estimée à 2–3 nm de diamètre et leur densité entre $6 \cdot 10^{11}$ et $1 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} [53].

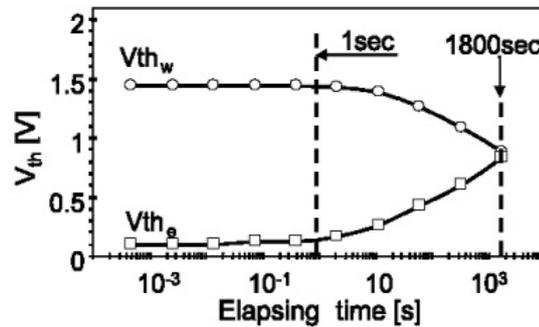


FIG. 3.18. Caractéristique de rétention de la mémoire à jonctions tunnel verticales. L'évolution des tensions de seuil liées à l'écriture V_{th_w} et à l'effacement V_{th_e} est mesurée à température ambiante [53].

gévité au composant), mais aussi en termes de temps de rétention puisque l'utilisation d'un oxyde plus fin (destiné à faciliter les opérations d'écriture et de lecture) ne serait plus nécessaire. L'effet de blocage de charge, propre au blocage de Coulomb, permettrait, de plus, d'accroître encore le temps de rétention.

Le blocage de Coulomb ouvre des perspectives encore plus séduisantes. En effet, nous avons vu que la force de ce phénomène réside dans la maîtrise précise des charges véhiculées à travers le dispositif en fonction de la tension imposée. Ainsi, le chargement précis de la grille flottante à partir de la tension appliquée sur la grille de contrôle permet d'envisager la réalisation d'une logique à multi-niveaux, offrant la possibilité de stocker plusieurs bits sur une seule cellule mémoire, augmentant à peu de frais la « densité d'intégration » de l'information.

Si la réalisation de ces mémoires n'en est encore qu'à ses balbutiements — les premières mémoires réalisées [53] ne présentant pour l'instant qu'une seule rangée d'îlots (Fig. 3.17) —, leurs tensions de charge/décharge (de 2 à 6 V contre 12 V actuellement) laissent présager de belles perspectives d'avenir. Leur temps de rétention, dont la caractéristique est présentée en figure 3.18 reste encore assez faible (30 min) mais devrait augmenter avec l'amélioration des dispositifs.

IV D'autres voies vers le blocage de Coulomb

La réalisation d'îlots n'est pas une condition *sine qua non* pour réaliser des dispositifs tirant parti du blocage de Coulomb. En effet, comme nous l'avons vu à la section I, la création d'un potentiel de confinement, pour les électrons passant à travers des barrières tunnel est suffisante pour observer des effets de blocage de charge.

Une autre façon de réaliser des transistors consiste alors à utiliser un gaz bidimensionnel d'électrons en créant, dans une hétérostructure, un îlot électrostatique « artificiel » contrôlé par des électrodes (Fig. 3.19). La réalisation d'un tel dispositif dans une hétérostructure $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ [60, 61] présente des caractéristiques similaires au blocage de Coulomb, comme le montre la figure 3.20 : oscillations périodiques de conductance pour la courbe $I_{DS}(V_{GS})$ et paliers de courant pour la courbe $I_{DS}(V_{DS})$.

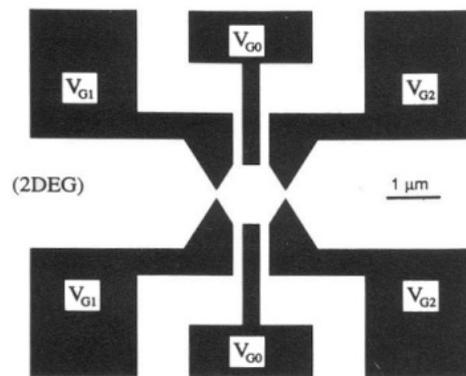


FIG. 3.19. Schéma du dispositif expérimental : quatre grilles (V_{G1} , V_{G2} , V_{G3} , V_{G4}) permettent de définir l'îlot artificiel [60].

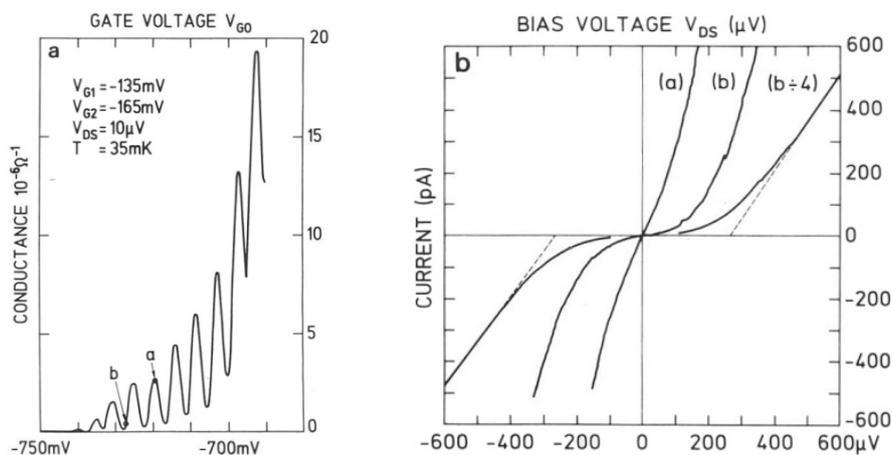


FIG. 3.20. (a) Conductance du SET en fonction de la tension de grille de commande (V_{G0} sur la figure 3.19) [60]. (b) caractéristique $I_{DS}(V_{DS})$ du dispositif pour différentes tensions de grille correspondant à la figure (a) [60].

V Pour aller plus loin...

V-A Circuits logiques à SET

Loin d'être cantonnée aux seules applications mémoire et de transistors isolés, l'utilisation de SET dans des circuits logiques commence à voir le jour. Certes, le faible courant véhiculé par ce type de dispositif reste encore un frein à la réalisation de circuits logiques complexes. Toutefois, la faisabilité de portes logiques simples a déjà été démontrée [58, 65, 66, 69].

Là encore, plusieurs axes de recherche sont à l'étude. Certaines équipes se penchent sur l'extension de la logique CMOS aux SET [65, 66]. C'est par exemple le cas de la porte NAND présentée en figures 3.21 et 3.22a où les SET remplacent tout simplement les transistors NMOS et PMOS classiques. La double grille sur chacun des transistors permet, par l'intermédiaire d'une tension de polarisation, d'ajuster la position des différents pics de conduction de la caractéristique $I_{DS}(V_{GS})$ des transistors. Ainsi, suivant les niveaux logiques en entrée des différents SET, chacun des transistors se situe, soit sur un pic de conduction, soit dans une vallée où la valeur du courant reste réduite. Nous retrouvons alors bien le fonctionnement habituel d'une porte NAND (Fig. 3.22b).

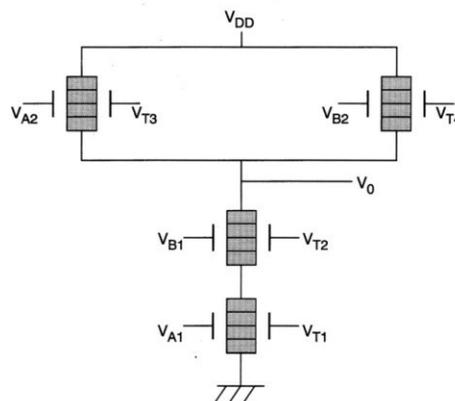


FIG. 3.21. Schéma de principe de la porte NAND utilisant des SET [65].

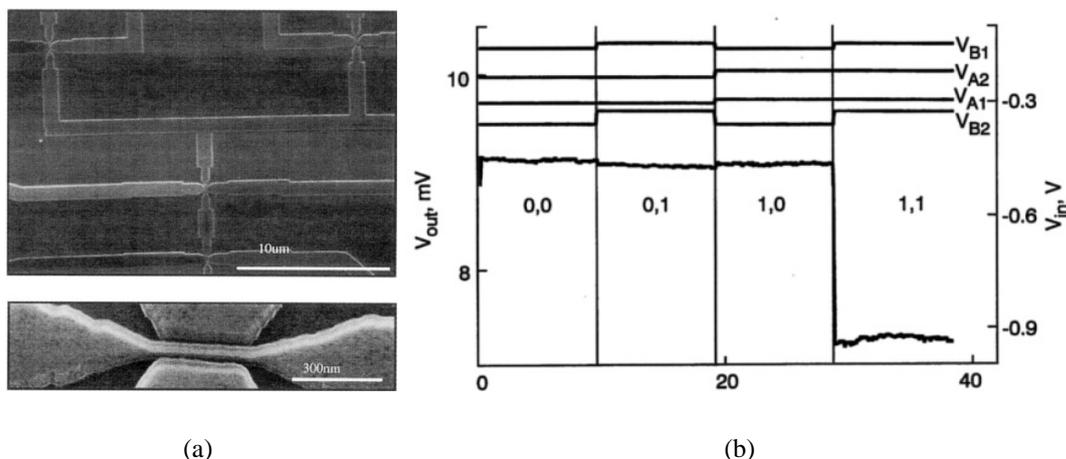


FIG. 3.22. (a) Images, au microscope électronique à balayage, du circuit sur SOI de la figure 3.21. Un zoom sur le SET est également représenté [65]. (b) Tension de sortie de la porte en fonction des chronogrammes des tensions d'entrée V_{A1} , V_{A2} , V_{B1} , V_{B2} [65].

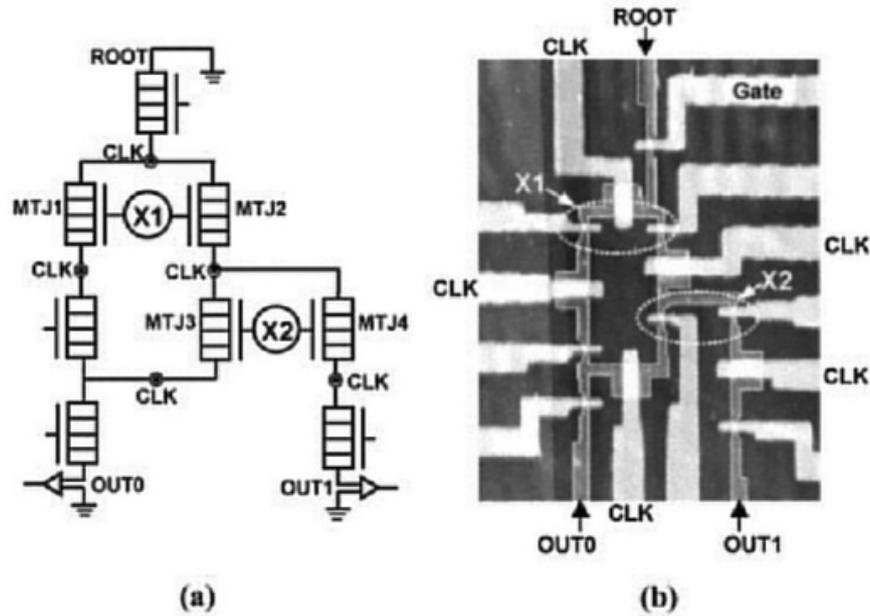


FIG. 3.23. (a) Circuit équivalent de la porte AND [69]. (b) Vue AFM de la porte AND réalisée [69].

Néanmoins, ce type d'architecture classique s'adapte assez mal aux faibles courants véhiculés par les dispositifs à un électron ainsi qu'aux fortes perturbations dues aux charges parasites. En effet, les courants, de l'ordre du picoampère, n'offrent qu'un très faible gain pour les portes et les charges parasites modifient de façon significative les seuils de tension. Pour résoudre ces difficultés, il est judicieux d'effectuer une refonte profonde des architectures actuelles afin qu'elles s'adaptent au mieux à ses nouveaux composants. Aussi voit-on apparaître des circuits à SET basés sur des moyens innovants de concevoir la logique numérique, tels que les architectures à diagramme binaire de décision. C'est le cas du circuit présenté en figure 3.23, composé d'un ensemble de 8 barrières tunnel associées à 5 îlots et réalisant la fonction logique AND. Ce circuit, à diagramme de décision, est constitué d'une branche « racine » (*root*), de deux nœuds de décision X1 et X2 et de deux sorties OUT0 et OUT1. Les SET formant les nœuds de décision ont un rôle d'interrupteur aiguillant, suivant leur état (\emptyset ou 1), les électrons vers l'une ou l'autre des branches situées à leur sortie. Ces états constituent les signaux logiques d'entrée de la porte. Un paquet d'électrons partant de la branche racine arrive alors sur la sortie OUT1 si l'état des deux interrupteurs est 1 tandis qu'il arrive en OUT0 si l'un des deux interrupteurs est à \emptyset (Fig. 3.24). Les sorties logiques ne sont donc plus définies par des seuils de tension : l'information est dorénavant formée par le paquet d'électrons et son trajet. Ce type de circuit ne nécessite donc plus de composants fournissant du gain pour pouvoir fonctionner, mais réclame des interrupteurs disposant d'une bonne caractéristique ON/OFF.

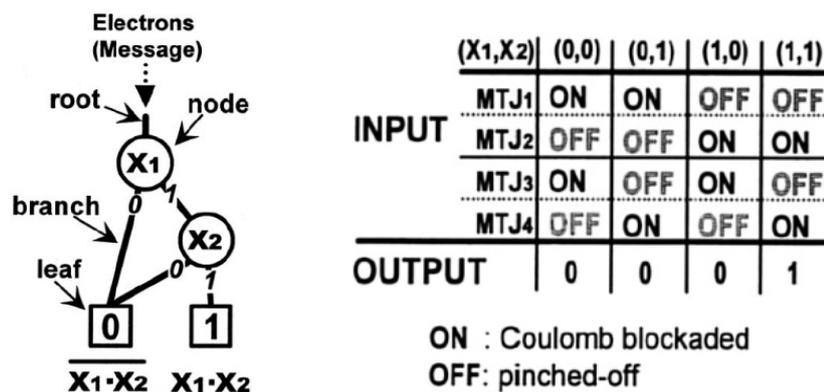


FIG. 3.24. Diagramme de décision binaire représentant la fonction AND logique ainsi que la table de vérité qui lui est associée [69].

V-B Une autre application : des électromètres de pointe

Ainsi que nous l'avons déjà évoqué au chapitre précédent, les composants à un électron utilisant le blocage de Coulomb comme mode de fonctionnement se trouvent être particulièrement sensibles aux charges électriques parasites extérieures. Loin d'être toujours un défaut, la capacité des SET, à être influencés par des charges ne représentant que quelques fractions de la charge élémentaire électronique, en fait des composants de choix pour des applications de mesure et plus spécialement en électrométrie [52, 45].

Un électromètre à SET fonctionne à l'aide d'un couplage capacitif entre la charge à mesurer et la grille du transistor. La mesure proprement dite découle de l'étude de la modification de la caractéristique courant/tension sous l'influence de la charge. La sensibilité de ce type de dispositif, de 6 ordres de grandeur devant les autres électromètres, les destine aux mesures les plus fines, notamment dans des dispositifs de taille nanométrique. Les SET se sont ainsi déjà été précieux, non seulement comme outils de pointe dans des applications métrologiques, mais aussi comme sondes d'imagerie locale dans les semi-conducteurs. Les récentes démonstrations de l'utilisation des SET, aussi bien dans la détection de photons uniques [54] que dans des applications radio-fréquences [48, 64], promettent aux composants à un électron un bel avenir dans un large spectre de domaines, allant de l'astronomie jusqu'au calcul quantique.

Ce chapitre clôt la première partie de ce mémoire et les considérations générales sur le blocage de Coulomb dans les dispositifs électroniques. Nous allons maintenant entamer, dans la deuxième partie une étude plus spécifique sur les briques élémentaires constituant les SET semi-conducteurs : les boîtes quantiques en silicium.

Deuxième partie

Structure électronique des boîtes quantiques en silicium

Chapitre 4

ésolution de l'équation de Schrödinger de systèmes polyélectroniques

I Position du problème

I-A Introduction

DANS le cadre du blocage de Coulomb dans des dispositifs semi-conducteurs, nous sommes amenés à étudier la structure énergétique de boîtes quantiques contenant plusieurs électrons. Nous devons donc tenir compte, dans l'équation de Schrödinger, de l'interaction électrostatique existant entre les électrons. L'hamiltonien du système constitué de N électrons de masse m confinés dans une boîte quantique de permittivité relative ε se décompose comme suit

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}_{\text{Énergie cinétique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N V_{\text{conf}}(\vec{r}_i)}_{\text{Potentiel de confinement}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\vec{e}^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}}_{\text{Interaction entre électrons}}, \quad (4.1)$$

où \vec{r}_i et \vec{p}_i sont respectivement les vecteurs position¹ et quantité de mouvement de l'électron n° i . Le coefficient $1/2$ devant le potentiel d'interaction, évite de comptabiliser deux fois les interactions entre électrons.

Afin de déterminer les propriétés électroniques de la boîte ainsi considérée, il « suffit » maintenant de résoudre l'équation de Schrödinger

$$H \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (4.2)$$

où $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ représente la fonction d'onde *globale* du nuage électronique. En l'état, une telle équation est, bien entendu, impossible à résoudre aussi bien analytiquement que numériquement ; des approximations sont donc nécessaires.

1. Nous considérons ici la position dans son sens le plus large, c'est-à-dire pouvant inclure le spin.

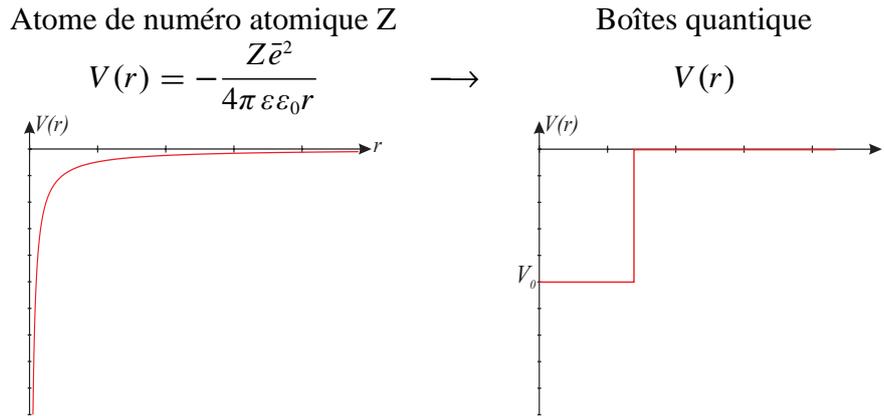


FIG. 4.1. La seule différence entre un atome et une boîte quantique réside dans leur potentiel de confinement, de sorte qu'une boîte est souvent appelée atome artificiel.

Or, au potentiel de confinement près (cf. Fig. 4.1), cet hamiltonien est en tout point équivalent à celui qui décrit les atomes dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer ; c'est-à-dire, lorsque le noyau est considéré comme fixe et que son influence est assimilée à un potentiel global, à symétrie sphérique, s'appliquant sur chaque électron. Nous allons, par conséquent, tirer profit de la remarquable analogie entre boîtes quantiques contenant N électrons (souvent appelées « atome artificiel » [88]) et les atomes sur lesquels, depuis plus d'un demi-siècle, de nombreux physiciens se sont penchés.

I-B Les différentes approximations possibles

En atomistique, trois grandes méthodes, dont nous allons ici présenter les grandes lignes ainsi que les avantages et les inconvénients, sont principalement utilisées pour calculer la structure électronique des atomes :

Méthode de Hartree : Cette méthode part du principe que la fonction d'onde globale ψ peut s'écrire comme le produit de fonctions d'onde élémentaires ψ_i associées à chacun des électrons, pris indépendamment.

$$\psi = \psi_1(\vec{r}_1) \cdots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (4.3)$$

Toutefois, un tel produit n'assure pas le caractère antisymétrique de la fonction d'onde globale qui s'impose lors de l'étude d'un système d'électrons (*i.e.* un système de fermions indépendants).

Méthode de Hartree-Fock : Pour pallier les défauts de la méthode de Hartree, la méthode de Hartree-Fock impose à la fonction d'onde globale d'être antisymétrique en l'écrivant sous la forme d'un déterminant, appelé déterminant de Slater. Si cette méthode offre l'avantage de donner une fonction d'onde, ayant un sens physique rigoureux, elle complique aussi sérieusement les calculs à effectuer.

Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory* ou *DFT*) : Cette méthode est née de l'intuition que la densité électronique est une grandeur fondamentale capable de décrire, à elle seule, un système. Cette grandeur est, en effet,

très attrayante : contrairement aux méthodes précédentes qui dépendent de $3N$ variables² (trois variables d'espace pour chacune des N particules), la densité, quant à elle, ne dépend que des trois coordonnées d'espace. Le revers de la médaille réside dans le fait que cette méthode offre un éventail d'informations plus restreint. Elle se révèle, par exemple, incapable de nous donner une quelconque information sur la fonction d'onde. La grandeur de base étant la densité électronique du système, nous sommes donc limités en pratique, à la connaissance de quelques observables seulement, comme l'énergie totale du système. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode particulièrement utilisée dans les systèmes atomiques et moléculaires, et ses champs d'applications couvrent des domaines très larges de la physique et de la chimie [79, 81].

Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier, dans un premier temps, en détail, la méthode de Hartree et voir dans quelle mesure cette approximation permet de simplifier l'équation de Schrödinger (4.2). Après quelques commentaires sur la méthode de Hartree-Fock, que nous ne détaillerons pas ici, nous nous intéresserons à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous verrons en particulier que, si les approximations et les limites de validité des méthodes de Hartree et de la fonctionnelle de la densité sont fondamentalement différentes, le système final d'équations à résoudre reste formellement le même.

Le chapitre suivant aura alors pour objet d'adapter les méthodes précédentes au calcul de la structure énergétique des boîtes quantiques en silicium. Les méthodes numériques nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger y seront, en outre, présentées. Enfin, nous étudierons l'influence du choix de la méthode d'approximation, Hartree ou DFT, sur la détermination des niveaux d'énergie.

II Méthode de Hartree

II-A Approximation de Hartree

La première méthode d'approximation que nous allons étudier est due à DOUGLAS HARTREE en 1928 [71, 83, 84]. Elle consiste à supposer que chaque électron du système polyélectronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ est ainsi décomposable en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_N). \quad (4.4)$$

Intuitivement, ceci peut se comprendre en introduisant la probabilité de présence P_{TOT} du nuage électronique qui se trouve égale au produit des probabilités de présence de chacun des électrons.

L'équation de Schrödinger se simplifie alors considérablement puisque, au lieu de résoudre une équation globale, nous avons, pour chacun des électrons, une équation de

2. Soit $4N$ si l'on tient compte du spin.

Schrödinger individuelle $H_i \psi_i = E_i \psi_i$ avec

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} + V_{\text{conf}}(r_i) + V_{\text{inter}_i}(\vec{r}_i), \quad (4.5)$$

où le potentiel d'interaction $V_{\text{inter}_i}(\vec{r}_i)$ modélise l'ensemble des interactions entre l'électron n° i et le reste du nuage électronique. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité de charge $\tilde{\rho}_j$ associée à chaque électron. Cette densité correspond simplement à la probabilité de présence de l'électron multipliée par la charge électronique \bar{e}

$$\tilde{\rho}_j(\vec{r}) = -\bar{e} |\psi_j(\vec{r})|^2. \quad (4.6)$$

L'électron n° i étant soumis au champ électrique créé par les $N - 1$ autres électrons, la densité de charge totale « vue » par cet électron s'écrit alors

$$\rho_i(\vec{r}) = -\bar{e} \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq i}}^N |\psi_k(\vec{r})|^2. \quad (4.7)$$

Nous avons alors à résoudre pour les N électrons, N équations de Schrödinger

$$\frac{p_i^2}{2m} \psi_i + [V_{\text{conf}}(r) + V_{\text{inter}_i}(\vec{r})] \psi_i = E_i \psi_i \quad \forall i \in [1, N]_{\mathbb{N}} \quad (4.8)$$

avec

$$V_{\text{inter}_i} = -\bar{e} \mathcal{V}_{\text{inter}_i}, \quad (4.9)$$

où $\mathcal{V}_{\text{inter}_i}$ est le potentiel électrostatique (en volt) donné par l'équation de Poisson

$$\vec{\nabla} \left(\varepsilon \varepsilon_0 \vec{\nabla} \left(\mathcal{V}_{\text{inter}_i} \right) \right) = -\rho_i. \quad (4.10)$$

Si nous supposons, pour le moment, que la permittivité relative ε est indépendante de la position et que nous remplaçons ρ_i par son expression (4.7), nous obtenons alors l'équation de Poisson suivie par V_{inter_i}

$$\Delta V_{\text{inter}_i} = -\frac{\bar{e}^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq i}}^N |\psi_k(\vec{r})|^2. \quad (4.11)$$

Les N équations de Schrödinger forment alors avec les N équations de Poisson un problème couplé. En effet, les fonctions d'onde ψ_i sont les solutions des équations de Schrödinger, elles-mêmes fonctions des ψ_i par l'intermédiaire de V_{inter_i} .

CONCLUSION

Pour déterminer l'état du système polyélectronique, il faut donc, dans le cadre de la méthode de Hartree, résoudre le système d'équations couplées suivant :

$$\forall i \in [1, N]_{\mathbb{N}} \left\{ \begin{array}{l} \frac{p_i^2}{2m} \psi_i + (V_{\text{conf}} + V_{\text{inter}_i}) \psi_i = E_i \psi_i \\ \Delta V_{\text{inter}_i} = -\frac{\bar{e}^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq i}}^N |\psi_k(r)|^2 \end{array} \right. \quad (4.12)$$

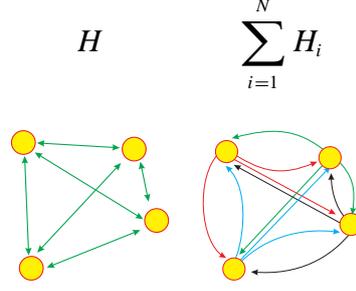


FIG. 4.2. Différence entre l'hamiltonien global H et la somme des hamiltoniens individuels H_i : dans ce dernier cas, nous comptons deux fois les interactions entre électrons.

II-B Énergie totale du système

Par essence, la méthode de Hartree permet d'accéder à l'énergie individuelle de chacun des électrons. Toutefois, lorsque nous étudierons la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous ne pourrons calculer ces énergies et n'aurons accès qu'à l'énergie totale du système. En vue de comparaisons ultérieures, il est donc intéressant de calculer cette énergie totale dans le cadre de la méthode de Hartree.

Par définition, l'énergie totale E_{TOT} du système nous est donnée par l'hamiltonien H de l'équation (4.1) telle que $H\psi = E_{\text{TOT}}\psi$. Soit, puisque la fonction d'onde ψ doit être normée

$$E_{\text{TOT}} = \int \bar{\psi} H \psi d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N. \quad (4.13)$$

De par la forme des hamiltoniens H_i (Eq. 4.8) régissant l'équation d'onde individuelle de chacun des électrons, il est évident que leur sommation est différente de l'hamiltonien global H

$$\sum_{i=1}^N H_i \neq H. \quad (4.14)$$

En effet, dans la sommation $\sum_{i=1}^N H_i$ nous comptabilisons deux fois le potentiel d'interaction entre les électrons (Fig. 4.2) : si pour l'électron n° i nous tenons compte de son interaction avec l'électron n° j ($V_{\text{inter}_i \rightarrow j}$) pour l'électron n° j nous recomptabilisons ce terme via le potentiel $V_{\text{inter}_j \rightarrow i}$. En retranchant la moitié de la somme des interactions à $\sum_{i=1}^N H_i$ nous retrouvons alors bien H

$$H = \sum_{i=1}^N H_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \underbrace{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V_{\text{inter}_i \rightarrow j}}_{V_{\text{inter}_i}}. \quad (4.15)$$

Il nous reste maintenant à trouver une expression de E_{TOT} à l'aide des données en notre possession, c'est-à-dire les énergies E_i et les fonctions d'onde ψ_i associées à chacun des électrons. Partant de la définition de E_{TOT} , et sachant que $\psi = \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N$ nous obtenons

$$\begin{aligned}
E_{\text{TOT}} &= \int \bar{\psi} H \psi d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N = \int \bar{\psi}_1 \cdots \bar{\psi}_N \left[\sum_{i=1}^N H_i \right] \psi_1 \cdots \psi_N d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N \\
&\quad - \frac{1}{2} \int \bar{\psi}_1 \cdots \bar{\psi}_N \left[\sum_{i=1}^N V_{\text{inter}_i} \right] \psi_1 \cdots \psi_N d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N.
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Or, les hamiltoniens H_i et les interactions $V_{\text{inter}_i}(\vec{r}_i)$ agissent uniquement sur la fonction d'onde $\psi_i(\vec{r}_i)$. Associé au fait que $H_i \psi_i = E_i \psi_i$ et que les fonctions d'onde ψ_i sont orthonormées ($\int \bar{\psi}_i \psi_j d^3\vec{r}_i = \delta_{ij}$), les intégrations de l'équation précédente se simplifient énormément

$$E_{\text{TOT}} = \sum_{i=1}^N 1 \cdots 1 \int \bar{\psi}_i E_i \psi_i d^3\vec{r}_i - \frac{1}{2} \cdot 1 \cdots 1 \int \bar{\psi}_i V_{\text{inter}_i} \psi_i d^3\vec{r}_i. \tag{4.17}$$

De sorte, qu'au final, nous obtenons comme expression pour E_{TOT}

$$\boxed{E_{\text{TOT}} = \sum_{i=1}^N E_i - \frac{1}{2} \int \bar{\psi}_i V_{\text{inter}_i} \psi_i d^3\vec{r}_i}, \tag{4.18}$$

qui n'est fonction que des paramètres ψ_i , E_i et V_{inter_i} donnés par la résolution des équations couplées (4.12).

II-C Prise en compte des niveaux dégénérés

Jusqu'ici, nous n'avons pas explicitement tenu compte de la possibilité, pour certains états $|\psi_i\rangle$, d'être dégénérés. Si nous pouvons assurer la dégénérescence d_i d'un niveau d'énergie E_i *a posteriori* en prenant pour d_i électrons le même état quantique $|\psi_i\rangle$, il devient beaucoup plus avantageux de la traiter en amont. À cette fin, plutôt que d'utiliser la fonction d'onde ψ_i associée à un *électron*, il s'avère plus judicieux d'étudier la fonction d'onde Φ_j correspondant à l'état d'énergie E_j et de dégénérescence d_j . On introduit alors le terme g_j représentant le nombre d'électrons présents sur le niveau d'énergie E_j , tel que

$$N = \sum_{j=1}^{\infty} g_j \quad \text{avec} \quad g_j \leq d_j, \tag{4.19}$$

puisque le système contient N électrons.

Pour chaque niveau contenant au moins un électron ($g_j \geq 1$), on résout alors l'équation de Schrödinger

$$\frac{p_j^2}{2m} \Phi_j + (V_{\text{conf}} + V_{\text{inter}_j}) \Phi_j = E_j \Phi_j \tag{4.20}$$

où V_{inter_j} représente l'interaction sur un électron du niveau j du reste du nuage électronique. Cette interaction est obtenue simplement à l'aide de l'équation de Poisson

$$\Delta V_{\text{inter}_j} = -\frac{\bar{e}^2}{\epsilon \epsilon_0} \left\{ \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^{\infty} g_k |\Phi_k(r)|^2 + (g_j - 1) |\Phi_j(r)|^2 \right\}. \tag{4.21}$$

Chacun des électrons possède alors une fonction d'onde ψ_i qui est égale à la fonction d'onde Φ_j du niveau sur lequel il se trouve.

Afin de mieux fixer les idées, prenons le cas d'une boîte quantique en silicium contenant N électrons où chaque niveau est dégénéré douze fois du fait de la dégénérescence de spin et de celle des six vallées Δ du silicium cristallin³. Dans son état fondamental (et c'est le seul état qui nous intéressera par la suite), la répartition des électrons se fait comme suit :

$$\begin{cases} g_j &= 12 \quad \forall j \in [1, p]_{\mathbb{N}} \\ g_{p+1} &= q \\ g_j &= 0 \quad \forall j > p+1 \end{cases} \quad \text{avec } N = 12p + q \quad (p, q) \in \mathbb{N}^2. \quad (4.22)$$

De façon plus simple, les N électrons vont remplir les 12 places libres des p premiers niveaux et les q électrons restants commencent à remplir le niveau $p+1$. Ainsi, plutôt que d'avoir à résoudre N équations de Schrödinger-Poisson couplées, il nous suffit de résoudre $p+1$ équations de Schrödinger-Poisson couplées

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\vec{p}_j^2}{2m} \Phi_j + (V_{\text{conf}} + V_{\text{inter}_j}) \Phi_j &= E_j \Phi_j \\ \Delta V_{\text{inter}_j} &= -\frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0} \left\{ \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^{p+1} g_k |\Phi_k(r)|^2 + (g_j - 1) |\Phi_j(r)|^2 \right\} \end{aligned}}. \quad (4.23)$$

II-D Les limites de la méthode

Dès lors que nous considérons un système contenant plusieurs électrons, il faut tenir compte du caractère indiscernable des particules. Ceci se voit particulièrement bien dans l'expression de l'hamiltonien H (Eq. 4.1) qui reste inchangé lors de l'intervention des électrons n° i et j . L'hamiltonien du système commute donc avec l'opérateur hermitique « échange de particule » P_{ij} défini par

$$P_{ij} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N), \quad (4.24)$$

ce qui permet d'affirmer qu'il existe une base d'états propres communs à H et à P_{ij} (cf. annexe C section I-A)

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad \text{et} \quad P_{ij} |\psi\rangle = \alpha |\psi\rangle \quad (4.25)$$

En outre, comme $P_{ij}^2 = \mathbb{I}$ (avec \mathbb{I} opérateur identité), les valeurs propres α de P_{ij} ne peuvent valoir que $+1$ ou -1 . Expérimentalement, il se trouve que, dans le cas des particules de spin demi-entier comme les électrons, ces valeurs propres valent toutes -1 . Nous en déduisons que la fonction d'onde globale électronique ψ est antisymétrique lors de l'échange de deux électrons

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N). \quad (4.26)$$

Dans le cadre de la méthode de Hartree, nous avons écrit la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions d'onde représentant l'état de chacun des électrons.

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (4.27)$$

3. La validité de la dégénérescence des six vallées du silicium pour des boîtes quantiques de dimension nanométrique sera discutée en détail dans le chapitre 7.

Cette fonction d'onde n'étant pas antisymétrique, nous négligeons par conséquent la *corrélation* existant entre les électrons, même si nous pouvons imposer aux fonctions d'onde d'être dans des états différents en choisissant des nombres quantiques convenables (*i.e.* en utilisant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de sélection appropriées comme dans la section II-C traitant des dégénérescences).

Il est cependant un cas où la méthode de Hartree ne déroge pas au principe de symétrie : lors de l'étude d'un système contenant deux électrons dans son état fondamental. En effet, dans un tel système, la partie « spin » de la fonction d'onde se charge de l'antisymétrie tandis que la partie « spatiale » reste identique pour les deux électrons. Ainsi, sachant que pour les états de spin $\langle \uparrow\downarrow | = - \langle \downarrow\uparrow |$ nous avons bien

$$\begin{aligned} |\psi_{\text{TOT}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle &= |\psi(\vec{r}_1)\rangle |\psi(\vec{r}_2)\rangle |\uparrow\downarrow\rangle \\ &= - |\psi(\vec{r}_2)\rangle |\psi(\vec{r}_1)\rangle |\downarrow\uparrow\rangle \\ &= - |\psi_{\text{TOT}}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\rangle. \end{aligned} \quad (4.28)$$

II-E Un aperçu de la méthode de Hartree-Fock

Si la méthode de Hartree n'apparaît rigoureuse que dans un système, dans son état fondamental, ne contenant pas plus de deux électrons, elle est, en théorie, inadaptée au calcul de niveaux énergétiques d'un système comportant plus de deux électrons. Le point faible de la méthode réside dans la non-antisymétrie de la fonction d'onde globale. Vers 1930, VLADIMIR FOCK eut alors l'idée d'utiliser une fonction déterminant comme fonction d'onde globale, le déterminant étant une des fonctions antisymétriques les plus simples que nous connaissons [83, 84]. La fonction d'onde ainsi construite

$$\psi_{\text{TOT}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.29)$$

est utilisée, par la suite, dans l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$.

Cette méthode souffre malheureusement de sa complexité de mise en œuvre d'un point de vue pratique. En particulier, elle est souvent liée au choix d'une base d'états sur laquelle les fonctions ψ_i (ou Φ_j) sont décomposées. Or, dans le cas qui nous intéresse (*i.e.* la détermination des niveaux d'énergie dans une boîte quantique), la détermination d'une base, à la fois performante et menant à des calculs numériques envisageables, reste encore à trouver. Du fait, par ailleurs, de la lourdeur relative de la mise en œuvre liée à la présence de la fonction déterminant, nous avons écarté cette méthode au profit d'une autre, théoriquement aussi rigoureuse : la *théorie de la fonctionnelle de la densité*

III Théorie de la fonctionnelle de la densité

III-A Introduction et définitions

La méthode de Hartree semble, au premier abord, inapte à décrire, avec une bonne précision, l'état fondamental de systèmes comportant plus de deux électrons. La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory* ou DFT) permet de remédier, dans une certaine mesure, aux déficiences de la méthode de Hartree. Cette théorie est née de l'idée que la densité est une grandeur fondamentale, capable de décrire à elle seule l'état d'un système. La densité offre en outre l'avantage, non négligeable, d'être plus commode à manipuler que la fonction d'onde puisqu'elle n'est fonction que des trois coordonnées de l'espace⁴.

Le fait que les propriétés de l'état fondamental soient fonctions (exclusives) de la densité électronique $n(\vec{r})$ fut prouvé en 1964 par P. HOHENBERG & W. KOHN [78] par un théorème qui porte leur nom et qui est à la base des théories modernes de la fonctionnelle de la densité. Néanmoins, avant d'étudier ce théorème, nous allons faire le point sur ce que l'on appelle densité (les notions de fonctionnelle, opérateur et fonction étant rappelées en annexe A section I).

La densité électronique est définie comme la somme des différentes densités de présence des N électrons, la densité de présence d'un électron étant donnée par la probabilité marginale de la densité de probabilité globale.

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N P_i \\ &= \sum_{i=1}^N \int \cdots \int_{N-1} |\psi(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}, \vec{r}_{i+1}, \cdots, \vec{r}_N)|^2 d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_{i-1} d^3\vec{r}_{i+1} \cdots d^3\vec{r}_N \end{aligned} \quad (4.30)$$

Étudiant des particules indiscernables, la probabilité de trouver l'électron i en \vec{r} est identique à celle de trouver n'importe quel autre électron j en \vec{r} , de telle façon que toutes les probabilités marginales sont identiques et que

$$n(\vec{r}) = N P_1 = N \int \cdots \int_{N-1} |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N)|^2 d^3\vec{r}_2 \cdots d^3\vec{r}_N. \quad (4.31)$$

Notons que dans le cas d'un système ne contenant qu'un électron — et seulement dans ce cas — nous retrouvons que $n(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$.

4. Le spin des électrons peut aussi être pris en compte en considérant deux densités n_{\uparrow} pour le spin up et n_{\downarrow} pour le spin down [74].

III-B Le théorème d'Hohenberg & Kohn et ses conséquences

III-B.1 Théorème d'Hohenberg & Kohn

Le théorème⁵ d'Hohenberg & Kohn comporte deux parties et s'énonce de la façon suivante :

1° La densité comme variable de base : Toute observable d'un système quantique peut être calculée à partir de la densité électronique de l'état fondamental exclusivement. Ainsi, une observable peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité. Ceci est notamment vrai pour l'énergie totale du système $E[n]$.

2° Principe variationnel : La densité électronique de l'état fondamental peut être calculée, en théorie exactement, en utilisant le principe variationnel (cf. Annexe C section IV) ; celui-ci utilisant uniquement la densité comme variable.

La première partie de ce théorème, dont une démonstration est donnée en annexe D, signifie que l'état *fondamental* du système est fonction de l'unique variable $n(\vec{r})$. En particulier, l'énergie totale, l'énergie cinétique, l'énergie d'interaction entre les électrons peuvent être considérées comme des fonctionnelles de $n(\vec{r})$ uniquement. Ainsi, si nous décomposons l'Hamiltonien H , décrivant les électrons dans la boîte quantique, de la manière suivante

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}_{\substack{\text{Énergie cinétique} \\ \hat{T}}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N V_{\text{conf}}(\vec{r}_i)}_{\substack{\text{Potentiel de confinement} \\ \hat{V}_{\text{ext}}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\bar{e}^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}}_{\substack{\text{Potentiel d'interaction} \\ \frac{1}{2} \hat{U}_{\bar{e}-\bar{e}}}}, \quad (4.32)$$

nous pouvons écrire l'énergie totale $\langle \psi | H | \psi \rangle$, l'énergie cinétique $\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle$, l'énergie due au potentiel de confinement $\langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle$ et l'énergie due à l'interaction entre électrons $\langle \psi | \hat{U}_{\bar{e}-\bar{e}}/2 | \psi \rangle$ comme des fonctionnelles de la densité $n(\vec{r})$ de sorte que

$$E[n] = T[n] + V_{\text{ext}}[n] + \frac{1}{2} U_{\bar{e}-\bar{e}}[n]. \quad (4.33)$$

La seconde partie du théorème indique, quant à elle, que le principe variationnel reste toujours valable. Par conséquent, si nous notons E_0 l'énergie totale du système dans son état fondamental à laquelle correspond une densité électronique $n_0(\vec{r})$, alors pour toute densité n différente de n_0 l'énergie totale du système sera toujours plus grande que l'énergie de l'état fondamental E_0

$$\forall n \neq n_0, \quad E_0 < E[n]. \quad (4.34)$$

Si nous n'utilisons pas directement cette partie du théorème, elle est en revanche indispensable à la démonstration des équations de Kohn & Sham du paragraphe suivant.

5. Ce théorème, valable dans le cas d'états stationnaires, peut être étendu aux problèmes dépendant du temps.

III-B.2 Équation de Kohn & Sham

Certes, nous venons de voir que, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous pouvions écrire les grandeurs du système en fonction de la densité ; néanmoins, si nous pouvons décomposer l'énergie sous la forme (4.33), nous n'en connaissons pas pour autant les expressions de $T[n]$ et de $U_{\bar{e}-\bar{e}}[n]$ en fonction de la densité. Paradoxalement, alors que le terme d'énergie cinétique est « aisément » calculable avec les fonctions d'onde, nous ne connaissons pas sa forme en tant que fonctionnelle de la densité. Nous n'avons, en quelque sorte, que déplacé la complexité du problème. Heureusement, W. KOHN et L. J. SHAM ont trouvé une formulation qui permet d'allier les avantages des fonctions d'onde, d'une part à ceux de la densité, d'autre part [80, 81].

L'idée de base consiste à décomposer arbitrairement l'énergie en plusieurs composantes plus aisément calculables :

$$E[n] = T_0[n] + V_{\text{ext}}[n] + \frac{1}{2}U_{\text{coul}}[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (4.35)$$

où

- $T_0[n]$ représente l'énergie cinétique qu'aurait un système composé de N électrons, en présence du potentiel extérieur $V_{\text{ext}}[n]$, mais où le potentiel d'interaction entre les électrons ne serait pas pris en compte. En d'autres termes T_0 correspond à l'énergie cinétique de l'hamiltonien :

$$H_0 = \hat{T}_0 + \hat{V}_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\vec{r}_i); \quad (4.36)$$

- U_{coul} correspond simplement au potentiel dérivant de l'équation de Poisson

$$\Delta U_{\text{coul}} = -\frac{\bar{e}^2}{\varepsilon \varepsilon_0} n(\vec{r}) \quad \text{ou} \quad U_{\text{coul}}(\vec{r}) = -\frac{\bar{e}^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{\|\vec{r}' - \vec{r}\|} d^3\vec{r}'. \quad (4.37)$$

Ce potentiel quantifie, dans une certaine mesure, l'interaction entre électrons. Si nous le comparons au potentiel de Hartree, donné à l'équation (4.21), nous remarquons que U_{coul} introduit une auto-interaction de l'électron sur lui-même. En effet, contrairement à la méthode de Hartree, où nous considérons l'interaction exercée sur un électron par les *autres* électrons du système, nous calculons ici le potentiel généré par la *totalité* du nuage électronique. Bien sûr, la prise en compte de l'interaction de l'électron i sur lui-même est physiquement fautive, mais U_{coul} n'a aucune signification intrinsèque ; il résulte juste d'un choix de décomposition arbitraire de l'énergie.

- $E_{\text{xc}}[n]$ est nommée énergie d'échange-corrélation et est définie par l'équation elle-même *i.e.*

$$E[n] = T[n] + V_{\text{ext}}[n] + \frac{1}{2}U_{\bar{e}-\bar{e}}[n] = T_0[n] + V_{\text{ext}}[n] + \frac{1}{2}U_{\text{coul}}[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (4.38)$$

soit

$$E_{\text{xc}}[n] = (T[n] - T_0[n]) + \frac{1}{2}(U_{\bar{e}-\bar{e}}[n] - U_{\text{coul}}). \quad (4.39)$$

Ce terme « fourre-tout » a pour rôle de prendre en compte :

- la correction sur l'énergie cinétique ($T_0[n]$ ne correspondant pas à la véritable énergie cinétique des électrons),
- la correction sur l'auto-interaction introduite par le potentiel de Coulomb,
- la corrélation existant entre les électrons.

Encore une fois, nous n'avons fait que déplacer le problème puisque $T_0[n]$ et $E_{xc}[n]$ restent à déterminer.

À l'aide du principe variationnel, nous pouvons connaître l'énergie et la densité du système dans son état fondamental ; il suffit, en effet de trouver la densité n qui minimise l'énergie totale $E[n]$ du système, sachant que nous avons, comme contrainte, la normalisation de $n(\vec{r})$ liée au nombre N d'électrons présents

$$N = \int n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (4.40)$$

Un tel problème d'optimisation peut-être résolu à l'aide des multiplicateurs de Lagrange et est présenté en annexe D section II. On aboutit alors à la conclusion que $n(\vec{r})$ est solution de l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{ext}} + U_{\text{coul}} + V_{\text{xc}} \right] \Phi_i = \mathcal{E}_i \Phi_i \quad \{\Phi_i\} \text{ base orthonormale} \quad (4.41)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N g_i |\Phi_i|^2 \quad (4.42)$$

avec par définition (cf. annexe A section I)

$$\frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial n} = V_{\text{xc}}. \quad (4.43)$$

Remarquons que, dans l'expression précédente, nous avons tenu compte de la possibilité pour un niveau, d'être dégénéré.

Les équations de Schrödinger-Poisson couplées précédentes sont dénommées équations de Kohn & Sham. Au vu de ces équations, tout se passe donc comme si, au lieu d'étudier un système compliqué à N particules en interaction, nous avons un système de N particules n'interagissant pas entre-elles mais soumises à un potentiel de confinement effectif

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + U_{\text{coul}} + V_{\text{xc}}. \quad (4.44)$$

Attention, insistons bien sur le fait que les fonctions Φ_i et les énergies \mathcal{E}_i ne sont en aucun cas liées à des niveaux d'énergie réels. Il s'agit simplement d'intermédiaires de calcul qui permettent d'explicitier la densité électronique et l'énergie totale de façon commode (ce qui se voit particulièrement bien dans la démonstration du théorème présentée en annexe D).

CONCLUSION

Pour résoudre *de façon exacte* — contrairement à la méthode de Hartree — le problème d'un système de N électrons, en interaction, confinés dans un puits de potentiel, il

suffit de résoudre les équations couplées de Schrödinger-Poisson, appelées équations de Kohn & Sham

$$\boxed{\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \cdot + V_{\text{ext}} + U_{\text{coul}} + V_{\text{xc}} \right] \Phi_i &= \mathcal{E}_i \Phi_i \\ n(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N g_i |\Phi_i|^2 \\ \Delta U_{\text{coul}} &= -\frac{\bar{e}^2}{\epsilon \epsilon_0} n(\vec{r}) \end{aligned}} \quad (4.45)$$

Il nous reste maintenant à expliciter le potentiel V_{xc} , seul terme encore inconnu...

III-C Approximation de la densité locale

III-C.1 Du potentiel d'échange corrélation

Jusque là, la théorie que nous venons de présenter est une méthode *exacte* de calcul de la structure électronique de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction ; pourtant, il est toujours un moment où des approximations deviennent nécessaires. En l'occurrence, la détermination de $E_{\text{xc}}[n]$ (et par conséquent de V_{xc}) va nous obliger à y avoir recours.

Nous allons, tout d'abord, introduire la fonctionnelle $\mathcal{E}_{\text{xc}}[n]$ représentant l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons

$$E_{\text{xc}}[n] = \int \mathcal{E}_{\text{xc}} n(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (4.46)$$

de sorte que (cf. annexe D section III-A)

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta \mathcal{E}_{\text{xc}} n}{\delta n}. \quad (4.47)$$

En toute rigueur, la valeur de \mathcal{E}_{xc} au point \vec{r} dépend, non seulement de la densité n au point \vec{r} , mais aussi des variations de celle-ci autour de \vec{r} . Nous devrions donc décomposer \mathcal{E}_{xc} en un développement de gradients de n

$$\mathcal{E}_{\text{xc}}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}), \nabla(\nabla n(\vec{r})), \dots]. \quad (4.48)$$

Bien entendu, l'utilisation d'un tel développement est lourd ; il est alors naturel de négliger la contribution des gradients. On parle alors d'*approximation locale de la densité* (Local Density Approximation LDA).

Une expression bien connue pour \mathcal{E}_{xc} nous est donnée par [81]

$$\mathcal{E}_{\text{xc}} = \mathcal{E}_{\text{x}} = -\frac{\bar{e}^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (4.49)$$

Cette expression, proportionnelle à $n^{1/3}$, ne tient cependant pas compte de la corrélation pouvant exister entre les électrons. Il s'agit d'une simple énergie *d'échange* destinée à corriger les erreurs commises lors de la décomposition de l'énergie. Une explication de la forme particulière en $n^{1/3}$ de \mathcal{E}_{x} est donnée en annexe D section III-B. Avec une

telle énergie par particule, nous obtenons comme expression pour le potentiel d'échange-corrélation et l'énergie E_{xc}

$$V_{xc} = -\frac{\bar{e}^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3} \quad (4.50)$$

$$E_{xc}[n] = -\frac{\bar{e}^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3} d^3\vec{r}. \quad (4.51)$$

III-C.2 Une expression plus fine de V_{xc}

En pratique, nous avons utilisé une expression plus fine de V_{xc} tenant compte de la corrélation entre les électrons. Cette expression a été proposée par LARS HEDIN et BENGT I. LUNDQVIST en références [75, 76].

$$\boxed{\begin{aligned} V_{xc}(\vec{r}) &= -\frac{\bar{e}^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} 2\beta(\vec{r}) \left[\frac{3}{8\pi} n(\vec{r}) \right]^{1/3} \\ \beta(\vec{r}) &= 1 + 0.0368 r_s(\vec{r}) \ln \left(1 + \frac{21}{r_s(\vec{r})} \right) \\ r_s(\vec{r}) &= \left(\frac{3}{4\pi n(\vec{r})} \right)^{1/3} \end{aligned}} \quad (4.52)$$

Cette expression de V_{xc} est loin d'être unique, il existe bien d'autres expressions pour ce potentiel. Le lecteur intéressé pourra se reporter à l'abondante littérature sur le sujet [72, 73, 77, 81, 82, 85].

III-D Énergie totale du système

Quelle que soit la méthode utilisée (Hartree, Hartree-Fock,...), l'énergie totale du système est une donnée importante. Néanmoins, dans le cas de la théorie de la fonctionnelle de la densité, celle-ci se révèle d'autant plus essentielle que la notion d'énergie propre à chaque électron n'a plus de sens : l'énergie globale apparaît donc comme la seule énergie calculable.

Pour calculer l'énergie totale $E[n]$ commençons par regarder le résultat obtenu en sommant les énergies \mathcal{E}_i issues de la résolution des équations de Kohn & Sham

$$\begin{aligned} \sum_i^N g_i \mathcal{E}_i &= \underbrace{\sum_i g_i \left\langle \Phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \Phi_i \right\rangle}_{T_0[n]} + \underbrace{\sum_i g_i \left\langle \Phi_i \left| \hat{V}_{\text{ext}} \right| \Phi_i \right\rangle}_{V_{\text{ext}}[n]} \\ &+ \underbrace{\sum_i g_i \left\langle \Phi_i \left| \hat{U}_{\text{coul}} \right| \Phi_i \right\rangle}_{U_{\text{coul}}[n]} + \underbrace{\sum_i g_i \left\langle \Phi_i \left| \hat{V}_{xc} \right| \Phi_i \right\rangle}_{\int V_{xc} n(\vec{r}) d^3\vec{r}}. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Dans cette sommation, nous reconnaissons les termes d'énergie cinétique et d'énergie de coulomb déjà présents dans la décomposition de l'énergie totale

$$E[n] = T_0[n] + V_{\text{ext}}[n] + \frac{1}{2} U_{\text{coul}}[n] + E_{xc}[n], \quad (4.54)$$

de sorte que

$$E[n] = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i - \frac{1}{2} U_{\text{coul}}[n] + E_{\text{xc}}[n] - \int V_{\text{xc}} n(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (4.55)$$

Pour terminer le problème, il ne reste plus qu'à remplacer les expressions de $E_{\text{xc}}[n]$ et V_{xc} utilisées en pratique. Pour les deux expressions étudiées en section précédente, on trouve [81]

$$E[n] = \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i - \frac{1}{2} U_{\text{coul}}[n] - \frac{1}{4} \int V_{\text{xc}} n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (4.56)$$

IV Approximation du champ central

IV-A Principe

Qu'il s'agisse de la méthode de Hartree ou de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les équations finales sont formellement identiques. En effet le problème revient toujours à résoudre de façon « auto-cohérente » une équation de Schrödinger couplée à une équation de Poisson. Dans tous les cas, nous obtenons un système d'équations du type

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \cdot + V_{\text{conf}} + V_{\text{inter}} \right] \Phi_i = \mathcal{E}_i \Phi_i \quad (4.57)$$

$$\Delta V_{\text{coul}} = \frac{\bar{e}}{\epsilon \epsilon_0} \rho(\vec{r}) \quad (4.58)$$

avec

- pour la méthode de Hartree $V_{\text{inter}} = V_{\text{coul}}$ et

$$\rho(\vec{r}) = -\bar{e} \left\{ \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} g_j |\Phi_j(\vec{r})|^2 + (g_i - 1) |\Phi_i(\vec{r})|^2 \right\} \quad (4.59)$$

- pour la DFT $V_{\text{inter}} = V_{\text{coul}} + V_{\text{xc}}$ et

$$\rho(\vec{r}) = -\bar{e} \sum_j g_j |\Phi_j(\vec{r})|^2 \quad (4.60)$$

Un tel problème peut être résolu, numériquement, directement. Toutefois, et ce, dans l'optique de temps de simulation raisonnables, le problème peut encore être simplifié en utilisant *l'approximation du champ central* (elle aussi très utilisée en physique atomique). Le principe général de cette méthode est de transformer un problème général tridimensionnel en un problème à symétrie sphérique dépendant de la seule variable $r = \|\vec{r}\|$. À cette fin, nous utiliserons, comme modèle de boîte quantique, un puits de potentiel à symétrie sphérique de hauteur V_0 finie et de rayon a . Néanmoins, prendre un potentiel

de confinement à symétrie sphérique n'est pas une condition suffisante pour obtenir une équation de Schrödinger ne dépendant que de la seule variable r : il faut que le potentiel d'interaction soit aussi à symétrie sphérique. En effet, en mécanique quantique, si l'équation de Schrödinger ne dépend que de la variable r , il n'en est rien de la fonction d'onde qui dépend, quant à elle, de (r, θ, φ) par l'intermédiaire des harmoniques sphériques (cf. annexe C section II).

Afin d'être assuré que le potentiel V_{inter} dans l'équation de Schrödinger ne dépende que de r , nous allons donc remplacer la densité de charge $\rho(\vec{r})$ par sa moyenne $\rho(r)$ sur les angles (θ, φ)

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \rho(\vec{r}) d\Omega \quad (4.61)$$

$$d\Omega = \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (4.62)$$

IV-B Application

Examinons ce qui se passe dans le cas particulier de la théorie de la fonctionnelle de la densité (le cas de la méthode de Hartree étant totalement similaire). Comme $\rho(r)$ est à symétrie sphérique, les théorèmes de symétrie, associés aux équations de Maxwell, nous assurent que le potentiel V_{coul} , issu de l'équation de Poisson, est à symétrie sphérique et que, par conséquent, l'ensemble des potentiels de l'équation de Schrödinger ne dépend que de la distance r . L'équation de Schrödinger peut alors s'écrire, de manière simplifiée, avec les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ (cf. annexe C section III)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m r^2} + V_{\text{conf}}(r) + V_{\text{inter}}(r) \right) u_i(r) = \mathcal{E}_i u_i(r) \quad (4.63)$$

$$\Phi_i(r, \theta, \varphi) = \frac{u_i(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (4.64)$$

$$(4.65)$$

De la même façon, l'équation de Poisson se simplifie, puisque l'opérateur laplacien prend la forme $\Delta = (1/r)d^2./dr$ et que $\rho(r)$ s'écrit (sachant que les harmoniques sphériques forment une base orthonormale $\langle Y_l^m | Y_{l'}^{m'} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$)

$$\begin{aligned} \rho(r) &= -\bar{e} \sum_j g_j \frac{1}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\Phi_j(\vec{r})|^2 d\Omega = -\bar{e} \sum_j g_j \frac{1}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \left| \frac{u_j(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi) \right|^2 d\Omega \\ &= -\bar{e} \sum_j g_j \left| \frac{u_j(r)}{r} \right|^2 \frac{1}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \\ &= -\bar{e} \sum_j g_j \frac{1}{4\pi} \left| \frac{u_j(r)}{r} \right|^2. \end{aligned} \quad (4.66)$$

CONCLUSION

En conséquence de l'approximation du champ central, nous en arrivons à la conclusion que, pour déterminer l'état d'un système polyélectronique dans une boîte quantique à

symétrie sphérique (ou, ce qui revient au même, dans un atome), il faut résoudre :

Par la méthode de Hartree

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m r^2} + V_{\text{conf}}(r) + V_{\text{inter}_i}(r) \right] u_i(r) = \mathcal{E}_i u_i(r) \quad (4.67)$$

$$\Delta V_{\text{inter}_i} = -\frac{\bar{e}^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} \left\{ \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} g_j \left| \frac{u_j(r)}{r} \right|^2 + (g_i - 1) \left| \frac{u_i(r)}{r} \right|^2 \right\}. \quad (4.68)$$

Par la théorie de la fonctionnelle de la densité

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m r^2} + V_{\text{conf}}(r) + V_{\text{coul}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \right] u_i(r) = \mathcal{E}_i u_i(r) \quad (4.69)$$

$$\Delta V_{\text{coul}} = -\frac{\bar{e}^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} \sum_{j=0} g_j \left| \frac{u_j(r)}{r} \right|^2. \quad (4.70)$$

Il reste maintenant à appliquer les méthodes précédentes au cas particulier des boîtes quantiques en silicium où il faut, notamment, tenir compte de la variation de la masse effective et de la permittivité diélectrique des différents matériaux. Tel est le rôle du chapitre suivant, dédié à l'étude de boîtes quantiques en silicium non polarisées et aux méthodes numériques employées afin de déterminer leur structure électronique.

Chapitre 5

Application : structure électronique de boîtes quantiques en silicium

I Modélisation des boîtes quantiques en silicium

SI LE CHAPITRE précédent était dévolu à des concepts très généraux sur la manière de traiter des systèmes polyélectroniques, nous allons maintenant nous intéresser dans ce chapitre à l'application de ces concepts pour l'étude des boîtes quantiques en silicium. Ainsi allons-nous nous pencher, dans un premier temps, sur l'extension des équations de Schrödinger et de Poisson précédentes au cas des matériaux non homogènes puis sur les méthodes numériques employées pour résoudre ces équations. Nous nous intéresserons ensuite à l'influence du choix de la méthode (Hartree ou fonctionnelle de la densité) dans le cas d'un nanocristal à symétrie sphérique, dans le cadre de l'approximation du champ central. Enfin, nous étudierons des boîtes tridimensionnelles tout à fait quelconques.

I-A Cadre d'étude

Nous avons vu, au chapitre précédent, que les équations générales que nous sommes amenés à résoudre, soit par la méthode Hartree, soit par la théorie de la fonctionnelle de la densité, sont de la forme

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \cdot + V_{\text{conf}} + V_{\text{inter}} \right] \Phi_i = \mathcal{E}_i \Phi_i \quad (5.1)$$

$$\Delta V_{\text{coul}} = \frac{\bar{e}}{\epsilon \epsilon_0} \rho(\vec{r}), \quad (5.2)$$

avec

- pour la méthode de Hartree $V_{\text{inter}} = V_{\text{coul}}$ et $\rho(\vec{r}) = -\bar{e} \left\{ \sum_{j \neq i}^N g_j |\Phi_j(\vec{r})|^2 + (g_i - 1) |\Phi_i(\vec{r})|^2 \right\}$;
- et pour la DFT $V_{\text{inter}} = V_{\text{coul}} + V_{\text{xc}}$ et $\rho(\vec{r}) = -\bar{e} \sum_{j=1}^N g_j |\Phi_j(\vec{r})|^2$.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le silicium va s'effectuer dans le cadre de la théorie de la fonction enveloppe [125, 131] et dans l'approximation de la masse effective. Il faut bien garder à l'esprit que cette approche, bien qu'usuelle en physique des semi-conducteurs, peut devenir discutable dans le cas des boîtes quantiques. En effet,

pour des dimensions très faibles (de l'ordre de grandeur de quelques mailles du réseau), nous ne rentrons plus réellement dans le cadre des hypothèses liées à l'approximation de la masse effective ; ce point sera abordé plus précisément dans le chapitre 7.

De plus, du fait de l'anisotropie de la bande de conduction du silicium, deux types de masse sont à considérer pour les électrons : la masse longitudinale m_l et la masse transverse m_t , chacune d'entre elles correspondant à un déplacement de l'électron dans une direction particulière. Il ne faut donc pas tenir compte d'une masse effective scalaire, pouvant évoluer avec le milieu considéré, mais d'un tenseur de masse effective $[M]$ lié à la structure de bande du silicium. En toute généralité, l'équation de Schrödinger s'écrit alors

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_{\text{conf}} + V_{\text{inter}} \right] \Phi_i = \mathcal{E}_i \Phi_i. \quad (5.3)$$

Une première approximation courante est de supposer que nous travaillons avec une bande de conduction du silicium parabolique de façon telle que le tenseur de masse prenne la forme d'une matrice diagonale simple

$$M = \begin{bmatrix} m_l & 0 & 0 \\ 0 & m_t & 0 \\ 0 & 0 & m_t \end{bmatrix}, \quad (5.4)$$

avec $m_l = 0.91 m_{\bar{e}}$ et $m_t = 0.19 m_{\bar{e}}$ pour le silicium. Le calcul numérique des niveaux d'énergie dans les nanocristaux se révélant très gourmand en temps de calcul, nous allons encore simplifier le problème. Ainsi, en tenant compte du fait que l'orientation des boîtes quantiques en silicium dans la silice est aléatoire, nous prenons la moyenne harmonique des masses effectives longitudinale et transverse comme seule masse effective dans le silicium (le choix d'une moyenne harmonique étant guidé par la dépendance en $1/m$ de l'équation de Schrödinger).

$$\frac{1}{m_{\text{Si}}} = \left\langle \frac{1}{m} \right\rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right). \quad (5.5)$$

$$m_{\text{Si}} \simeq 0.27 m_{\bar{e}}$$

Nous reviendrons sur la validité de cette approximation, ainsi que, d'une manière générale, sur l'approximation de la masse effective au cours du chapitre 7.

En ce qui concerne la modélisation des électrons dans la silice, nous supposons que la théorie de la masse effective continue d'être valable. Nous prenons alors comme masse des électrons dans ce matériau $0.5 m_{\bar{e}}$. Certes, étant donné le caractère amorphe de la silice, la théorie de la masse effective ne peut s'appliquer ; toutefois, une telle valeur rend compte des résultats expérimentaux et correspond à la valeur théorique de la silice cristalline (α -quartz) [93]. Cette approche est, en outre, couramment utilisée avec succès pour le calcul de courants tunnel à travers une couche de SiO_2 [10]. Finalement l'équation de Schrödinger que nous avons à résoudre prend la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} \frac{1}{m} \vec{\nabla} \cdot + V_{\text{conf}} + V_{\text{inter}} \right] \Phi_i = \mathcal{E}_i \Phi_i. \quad (5.6)$$

Pour l'équation de Poisson, nous savons, à partir des équations de Maxwell, que pour des milieux hétérogènes nous avons

$$\vec{\nabla} \varepsilon \varepsilon_0 \vec{\nabla} V_{\text{coul}} = \bar{e} \rho(\vec{r}). \quad (5.7)$$

Les valeurs de permittivités et de masses effectives, que nous avons choisies, sont rassemblées en table. 5.1.

TAB. 5.1. Paramètres utilisés pour la simulation des boîtes quantiques.

	Silicium	Silice
masse effective	0.27	0.5
permittivité relative	11.7	3.8

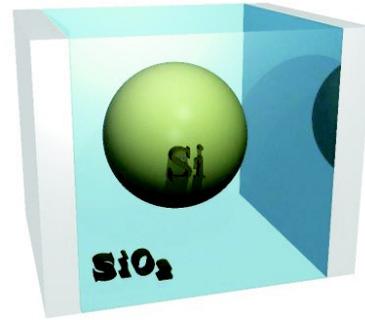


FIG. 5.1. Forme générale des boîtes quantiques sphériques en silicium, enterrées dans la silice étudiées.

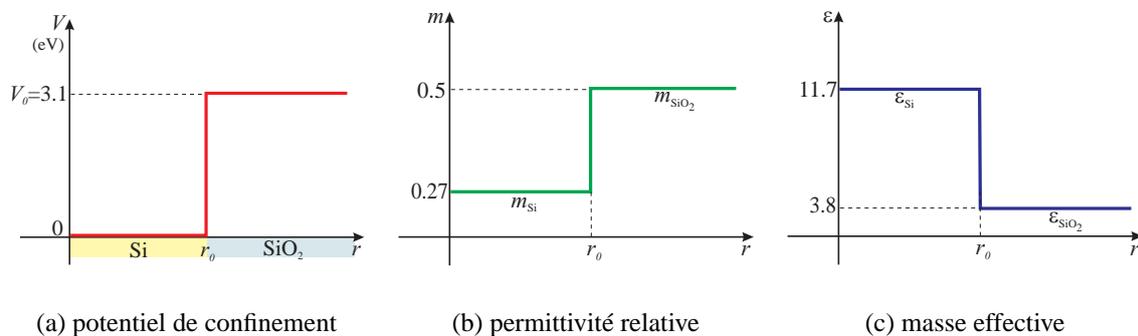


FIG. 5.2. Profils de potentiel de confinement, de permittivité relative et de masse effective utilisés dans les différentes simulations. Le paramètre r_0 correspond au rayon de la boîte quantique.

I-B Modèle des boîtes quantiques en silicium

À terme, le sous-programme se chargeant de déterminer la structure électronique des boîtes quantiques en silicium devra être intégré à un programme plus conséquent visant à simuler des composants, à boîtes multiples, dans leur globalité. Il est donc de première importance que ce sous-programme s'exécute le plus rapidement possible. Dans cette optique, nous allons étudier des boîtes quantiques, à symétrie sphérique, dans lesquelles nous pouvons utiliser l'approximation du champ central et, ainsi, nous ramener à un problème unidimensionnel. Nous vérifierons, à la section IV, la validité d'une telle hypothèse.

Les nanocristaux que nous allons étudier dans cette première partie ont donc la forme générale donnée en figure 5.1 ; le choix d'un profil de potentiel s'étant alors porté sur un potentiel du type « puits quantique de hauteur finie V_0 et de rayon r_0 » (cf. Fig. 5.2a). Les profils utilisés, pour la masse effective et la permittivité relative, sont quant à eux présentés en figures 5.2b et 5.2c.

Dans la section suivante, nous allons nous intéresser plus précisément aux modifications à apporter aux équations de Schrödinger et de Poisson afin de tenir compte des variations de masse effective et de permittivité relative ainsi qu'aux méthodes numériques à mettre en œuvre pour résoudre ces équations.

II Résolution des équations de Schrödinger et de Poisson

En analyse numérique, la résolution d'un ensemble d'équations physiques doit s'effectuer dans un système d'unités adapté aux calculateurs numériques employés : ce système doit permettre la manipulation de nombres « ni trop grands, ni trop petits » pour minimiser au maximum les erreurs de calcul. Ainsi, avons-nous utilisé, pour décrire l'ensemble de nos équations, le système d'unités atomiques (cf. Annexe B), particulièrement bien approprié au calcul des niveaux d'énergie des boîtes quantiques. Dans la suite de ce chapitre et, sauf mention contraire, les équations seront donc écrites en unités atomiques, où $\hbar = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$, $\bar{e} = 1$ et $m_{\bar{e}} = 1$. Dans ce système d'unités, l'unité de longueur est le rayon de Bohr ($a_0 \approx 0.529 \text{ \AA}$) et l'unité d'énergie est le Hartree (1 Hartree $\approx 27.2 \text{ eV}$).

II-A Résolution de l'équation de Schrödinger

II-A.1 Équation

L'équation de Schrödinger tenant compte de la variation de la masse effective dans le cadre des hypothèses du paragraphe précédent, s'écrit (en unités atomiques)

$$-\frac{1}{2}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{m(r)}\vec{\nabla}\Phi_i\right)+V(r)\Phi_i=\mathcal{E}_i\Phi_i, \quad (5.8)$$

où $V(r)$ regroupe l'ensemble des potentiels agissant sur l'électron (confinement et interaction) rendu à symétrie sphérique grâce à l'approximation du champ central (cf. chapitre IV). En développant le gradient, nous obtenons

$$-\frac{1}{2}\left[\frac{1}{m(r)}\Delta\Phi_i+\vec{\nabla}\left(\frac{1}{m(r)}\right)\cdot\vec{\nabla}(\Phi_i)\right]+V(r)\Phi_i=\mathcal{E}_i\Phi_i. \quad (5.9)$$

Le profil de masse effective étant, lui aussi, par hypothèse, à symétrie sphérique, seule la composante radiale du gradient de $1/m$ se trouve être non nulle ; le produit scalaire ne fait donc intervenir que la composante radiale de $\vec{\nabla}\Phi_i$. En développant alors le laplacien, comme décrit en annexe C section III, l'équation de Schrödinger prend la forme

$$-\frac{1}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\Phi_i+\frac{L^2}{2mr^2}\Phi_i+V\Phi_i-\frac{1}{2}\frac{dm^{-1}}{dr}\frac{\partial\Phi_i}{\partial r}=\mathcal{E}_i\Phi_i, \quad (5.10)$$

où L représente le moment cinétique orbital. Étant donné que $(1/2)(dm^{-1}/dr)(\partial/\partial r)$ est un opérateur n'agissant que sur r , il est toujours possible de décomposer Φ_i en une partie radiale multipliée par une harmonique sphérique

$$\Phi_i^{lm}=R_i(r)Y_l^m(\theta,\varphi)=\frac{u_i(r)}{r}Y_l^m(\theta,\varphi). \quad (5.11)$$

Grâce aux propriétés des harmoniques sphériques (cf. annexe C), nous obtenons alors

$$\boxed{-\frac{1}{2m}\frac{d^2u_i}{dr^2}+\left(V+\frac{l(l+1)}{2mr^2}\right)u_i-\underbrace{\frac{1}{2}\frac{dm^{-1}}{dr}\left(\frac{du_i}{dr}-\frac{u_i}{r}\right)}_{\text{terme dû à la variation de masse}}=\mathcal{E}_iu_i} \quad (5.12)$$

Nous remarquons donc que la variation de masse avec la position introduit un terme supplémentaire dans l'équation de Schrödinger.

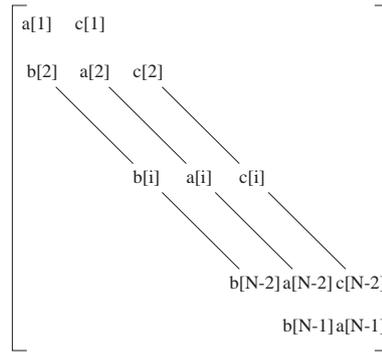


FIG. 5.3. Forme générale de la matrice H résultant après discrétisation de l'équation de Schrödinger.

II-A.2 Conditions aux limites

La forme de la fonction d'onde de l'équation (5.11) impose la nullité de $u_i(r)$ en $r = 0$ afin que Φ_i soit physiquement acceptable. En outre, nous imposons aussi la condition usuelle de nullité de la fonction d'onde à l'infini. Soit

$$\begin{cases} u_i(0) = 0 \\ \lim_{r \rightarrow \infty} u_i(r) = 0 \end{cases} \quad (5.13)$$

II-A.3 Discrétisation et algorithme

Afin de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger, nous commençons par discrétiser le problème à l'aide de la méthode des différences finies à pas constant (le pas sera noté Δr) et à dérivées centrées [140]. À toute fonction $f(r)$, correspond alors un vecteur à N_p composantes (N_p étant le nombre de points de discrétisation) $(f[i])_{0 \leq i \leq N_p}$. Les dérivées première et seconde de $f(r)$ étant approchées par

$$\frac{df(r)}{dr} \simeq \frac{f[i+1] - f[i-1]}{2\Delta r} \quad (5.14)$$

$$\frac{d^2f(r)}{dr^2} \simeq \frac{f[i+1] + f[i-1] - 2f[i]}{\Delta r^2}. \quad (5.15)$$

Appliquée à l'équation de Schrödinger, cette méthode nous conduit à la résolution d'un problème aux valeurs propres

$$\begin{bmatrix} & & & & \\ & & & & \\ & & H & & \\ & & & & \\ & & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_i[1] \\ \vdots \\ u_i[N_p - 1] \end{bmatrix} = \mathcal{E}_i \begin{bmatrix} u_i[1] \\ \vdots \\ u_i[N_p - 1] \end{bmatrix} \quad (5.16)$$

où H est une matrice tridiagonale définie par la figure 5.3 et par les coefficients

$$\begin{cases} a[i] = +2/(2m[i]\Delta r^2) \times (-2) + [V[i] + l(l+1)/(2m[i]r^2[i])] \\ \quad - (1/2) \times (1/m[i+1] - 1/m[i-1])/(2\Delta r) \times (-1/r[i]) \\ b[i] = -1/(2m[i]\Delta r^2) - (1/2) \times (1/m[i+1] - 1/m[i-1])/(2\Delta r) \times -1/(2\Delta r) \\ c[i] = -1/(2m[i]\Delta r^2) - (1/2) \times (1/m[i+1] - 1/m[i-1])/(2\Delta r) \times +1/(2\Delta r) \end{cases} \quad (5.17)$$

Sachant que les conditions aux limites imposent

$$u_i[0] = 0 \quad \text{et} \quad u_i[N_p] = 0; \quad (5.18)$$

Compte tenu de la taille importante des vecteurs recherchés et du fait que seules quelques valeurs propres sont requises (une dizaine tout au plus), nous nous sommes tournés vers un algorithme du type *Arnoldi*, particulièrement bien adapté aux matrices creuses puisqu'il n'impose pas la mise en mémoire de la matrice H : seule la façon dont la matrice H s'applique un vecteur doit être connue. De plus amples détails sur cet algorithme sont donnés en annexe A section III.

II-B Résolution de l'équation de Poisson

II-B.1 Équation

L'équation de Poisson tenant compte de la variation de permittivité s'écrit, en unités atomiques,

$$\vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \vec{\nabla} V_{\text{coul}}) = 4\pi \rho. \quad (5.19)$$

De même que pour l'équation de Schrödinger, nous développons l'opérateur divergence pour obtenir

$$\varepsilon \Delta V_{\text{coul}} + \vec{\nabla} \varepsilon \cdot \vec{\nabla} (V_{\text{coul}}) = 4\pi \rho. \quad (5.20)$$

De par l'approximation du champ central, nous savons que la densité volumique de charge ρ est à symétrie sphérique ainsi que le profil de permittivité. Ceci assure que le potentiel V_{coul} est aussi à symétrie sphérique. En introduisant la notation

$$V_{\text{coul}} = \frac{U_{\text{coul}}}{r}, \quad (5.21)$$

L'équation de Poisson se simplifie en

$$\boxed{\frac{d^2 U_{\text{coul}}}{dr^2} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dr} \left(\frac{dU_{\text{coul}}}{dr} - \frac{U_{\text{coul}}}{r} \right) = \frac{4\pi r \rho}{\varepsilon}}. \quad (5.22)$$

II-B.2 conditions aux limites

L'équation à résoudre étant du second ordre, il nous faut trouver deux conditions aux limites :

- ① clairement, il faut que $U_{\text{coul}}(r = 0) = 0$, V_{coul} ne pouvant diverger ;
- ② classiquement, on impose $V_{\text{coul}} \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 0$. Afin d'en déduire la condition suivie U_{coul} , nous appliquons le théorème de Gauss

$$\oiint_S \varepsilon \vec{E} \cdot d\vec{S} = \iiint_{\mathcal{V}} \rho(r) d^3\vec{r}, \quad (5.23)$$

où S est une surface fermée s'appuyant sur le volume d'intégration \mathcal{V} et \vec{E} le champ électrique. Nous prenons pour ce volume d'intégration, une sphère de rayon r telle

que $r > r_{\text{MAX}}$ où r_{MAX} correspond au rayon de la sphère au delà de laquelle nous pouvons considérer que la densité électronique est nulle et que la permittivité relative est constante. Autrement dit, toute la charge électronique du système est contenue dans la sphère de rayon r_{MAX} , de manière que la charge, contenue dans n'importe quelle sphère de rayon r , est exactement la charge totale Q_{TOT} du système. Sachant que la densité électronique de charge ρ et la permittivité relative ε sont à symétrie sphérique, nous pouvons écrire que, seule, la composante radiale du champ électrique est non nulle $\vec{E} = E(r) \vec{e}_r$. L'intégration du champ électrique sur la sphère de rayon r donne alors $E(r)4\pi r^2 = Q_{\text{TOT}}$. Le champ électrique \vec{E} étant relié au potentiel par la relation $\vec{E} = -\vec{\nabla} V_{\text{coul}}$, nous en concluons que $dV_{\text{coul}}/dr = Q_{\text{TOT}}/\varepsilon r^2$, soit en intégrant entre $r > r_{\text{MAX}}$ et $+\infty$ (ε étant constant sur ce domaine) et en imposant $V_{\text{coul}} \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 0$

$$V_{\text{coul}} = -\frac{Q_{\text{TOT}}}{\varepsilon r}. \quad (5.24)$$

Nous en déduisons la deuxième condition aux limites :

$$U_{\text{coul}}(r_{\text{MAX}}) = -\frac{Q_{\text{TOT}}}{\varepsilon}. \quad (5.25)$$

Signalons que l'expression de V_{coul} , donnée en équation (5.24), correspond tout simplement au potentiel de Coulomb généré par une charge ponctuelle de valeur Q_{TOT} .

II-B.3 Discrétisation et algorithme

Comme pour l'équation de Schrödinger, nous employons la méthode des différences finies afin de discrétiser l'équation de Poisson (5.22) de sorte que nous avons

$$\begin{aligned} \{2 + \Delta\varepsilon \Delta r/2\varepsilon[i]r[i]\}U_{\text{coul}}[i] = & U_{\text{coul}}[i+1] + U_{\text{coul}}[i-1] \\ & + (U_{\text{coul}}[i+1] - U_{\text{coul}}[i-1]) \Delta\varepsilon/4\varepsilon[i] . \quad (5.26) \\ & -4\pi r[i]\rho[i]\Delta r^2/\varepsilon[i], \end{aligned}$$

avec $\Delta\varepsilon = \varepsilon[i+1] - \varepsilon[i-1]$. Sachant, en outre, que les conditions aux limites imposent

$$U_{\text{coul}}[0] = 0 \quad \text{et} \quad U_{\text{coul}}[N_p] = -\frac{Q_{\text{TOT}}}{\varepsilon}. \quad (5.27)$$

Le choix de l'algorithme, utilisé pour résoudre numériquement cette équation, s'est porté sur un algorithme de relaxation [140] en raison de sa robustesse et du faible encombrement mémoire nécessaire à son exécution. L'approche consiste à choisir un vecteur initial $U_{\text{coul}}^{(0)}$ répondant aux conditions aux limites. Ce vecteur ne satisfaisant pas, en général, l'équation (5.26), nous l'utilisons en tant que second membre de l'équation aux différences finies (5.26). Nous obtenons alors le vecteur $U_{\text{coul}}^{(1)}$, plus proche que $U_{\text{coul}}^{(0)}$ de la solution recherchée. Ce procédé est alors itéré jusqu'à obtention d'un résultat satisfaisant (*i.e.* jusqu'à ce que la norme du vecteur $U_{\text{coul}}^{(k)}$ soit inférieure à une certaine erreur relative

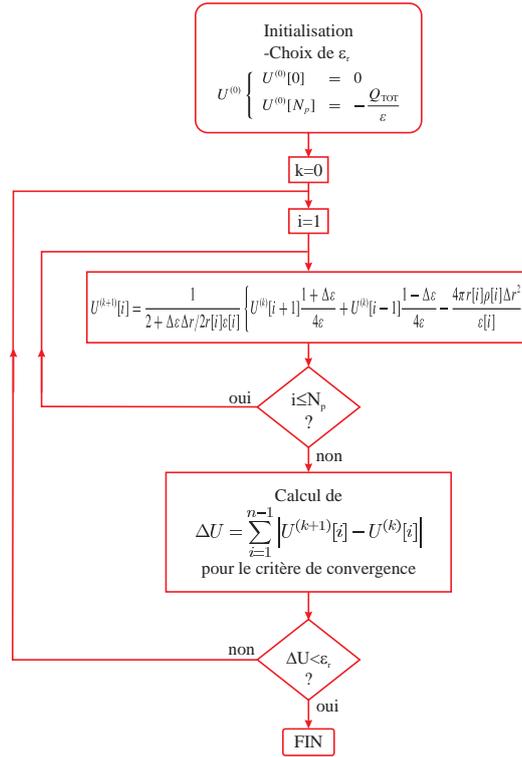


FIG. 5.4. Algorithme utilisé pour la résolution de l'équation de Poisson.

imposée *a priori*). L'organigramme de l'algorithme est présenté en figure. 5.4.

II-C Résolution des équations couplées de Schrödinger et de Poisson

Dans le cas de la méthode de la fonctionnelle de la densité, par exemple, nous avons à résoudre le système d'équations couplées

$$-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2m r^2} + V_{\text{conf}}(r) + V_{\text{inter}_i}(r) \right] u_i(r) = E u_i(r) \quad (5.28)$$

$$\vec{\nabla} \varepsilon \vec{\nabla} V_{\text{coul}} = - \sum_j g_j \left| \frac{u_j(r)}{r} \right|^2 \quad (5.29)$$

$$V_{\text{inter}} = V_{\text{coul}} + V_{\text{xc}}. \quad (5.30)$$

Afin de résoudre ce système nous procédons par approximations successives ($u^{(0)} \rightarrow \dots \rightarrow u^{(j)} \rightarrow \dots \rightarrow u$), sachant que la fonction d'onde finale doit satisfaire à la condition d'auto-cohérence. Comme initialisation, un choix naturel est de prendre pour $u^{(0)}$ la solution de l'équation de Schrödinger dans laquelle on a posé $V_{\text{inter}} = 0$ (*i.e.* aucune interaction entre les électrons). Nous introduisons alors cette fonction dans l'équation de Poisson d'où nous tirons le potentiel V_{inter} que nous pouvons injecter à nouveau dans l'équation de Schrödinger... Nous réitérons alors le processus jusqu'à la convergence. Comme critère de fin, nous imposons la convergence de l'énergie totale de telle sorte que

$$\frac{E_{\text{TOT}}^{(j+1)} - E_{\text{TOT}}^{(j)}}{E_{\text{TOT}}^{(j+1)}} < \varepsilon_r \quad (5.31)$$

où ε_r représente l'erreur relative acceptable sur l'énergie. L'organigramme de cet algorithme est présenté en figure. 5.5.

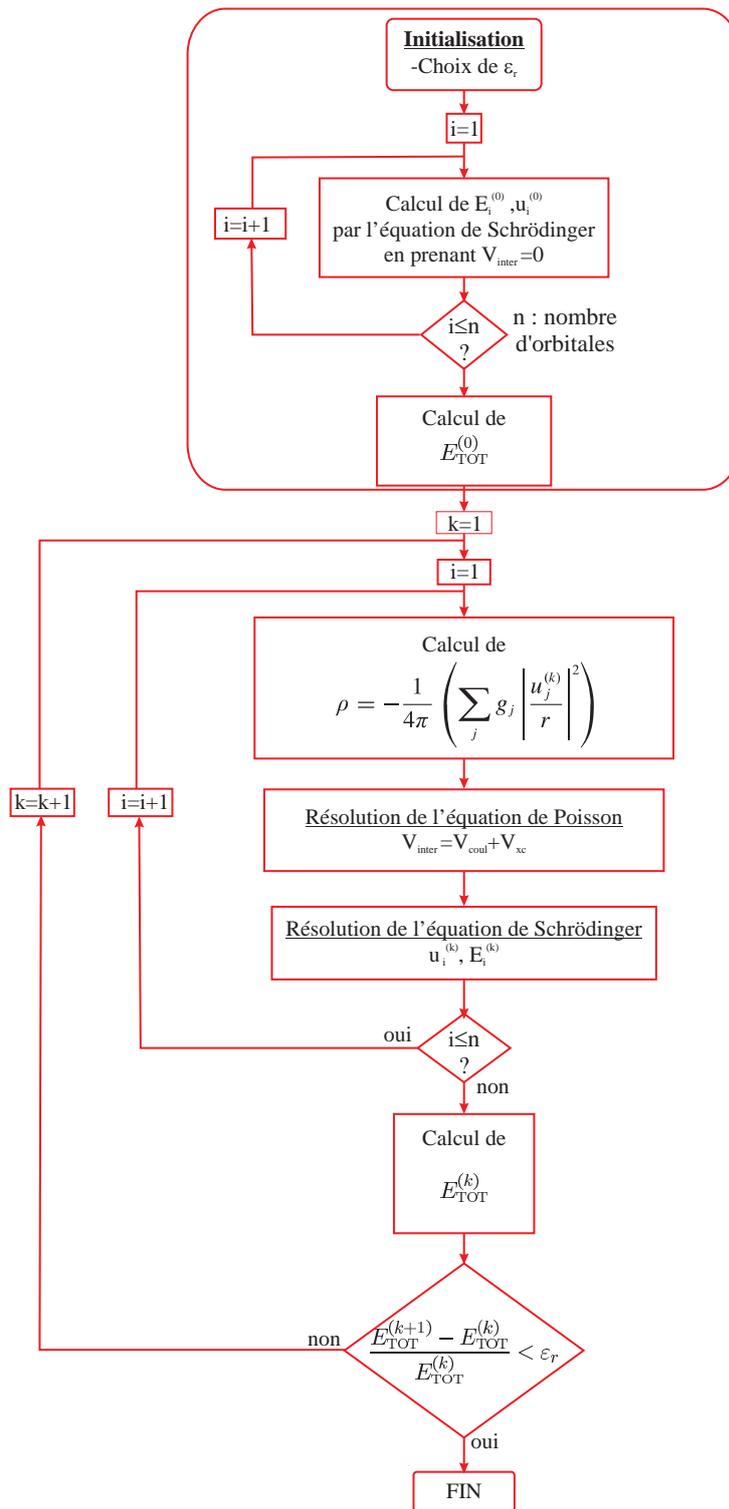


FIG. 5.5. Algorithme de la résolution auto-cohérente des équations de Schrödinger et de Poisson (ici dans le cadre de la méthode de la fonctionnelle de la densité).

III Structure électronique et capacité quantique des boîtes quantiques en silicium

III-A Énergie totale

Dans un premier temps, l'ensemble des résultats fournis, dans cette sous-section, et la suivante est obtenu à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité, théoriquement plus apte à décrire avec précision les systèmes polyélectroniques. L'influence de l'utilisation du modèle de Hartree sera ensuite étudiée, ultérieurement, dans une sous-section dédiée.

La figure 5.6 présente l'énergie totale de l'état fondamental du gaz d'électrons en fonction du rayon de la boîte quantique, le nombre d'électrons confinés variant de 1 à 15. La référence des énergies est prise en bas de bande de conduction du silicium. Notons que pour des valeurs de l'énergie suffisamment importantes et, notamment, pour des boîtes quantiques de petite taille, les électrons ne peuvent être confinés, du fait de la hauteur finie de la barrière de potentiel ; de tels cas ont été exclus du graphique.

Il est intéressant de remarquer que l'ordre de remplissage des orbitales est sensiblement différent des règles d'ordonnement valables pour les atomes. Ainsi, les 12 premiers électrons commencent à remplir l'orbitale $1s$ (le niveau étant 2 fois dégénéré par le spin et 6 fois par les 6 vallées du silicium), les 36 suivants remplissant l'orbitale $2p$ (le niveau étant 3 fois dégénéré par le moment orbital, 2 fois dégénéré par le spin et 6 fois par les 6 vallées du silicium). Ce résultat est toutefois cohérent avec les règles de remplissage des puits quantiques à symétrie sphérique de hauteur infinie [135].

L'allure de la densité électronique dans le nanocristal de 30 Å de rayon est, quant à elle, illustrée en figure 5.7 en fonction de la position radiale r dans quelques cas représentatifs. Nous observons que, pour un nanocristal contenant 12 électrons, le maximum de densité est sensiblement repoussé vers les bords de la boîte, alors même que le niveau $1s$ est le seul occupé. Cet effet ne peut donc être imputable qu'à l'interaction électrostatique entre les électrons agissant au sein de la boîte. Celle-ci a pour conséquence de repousser la concentration en électrons vers les bords de la boîte afin de minimiser l'énergie d'interaction. Bien entendu, le déplacement du maximum de densité s'accroît dès lors que les électrons commencent à remplir l'orbitale $2p$, cette dernière possédant un nœud de probabilité de présence au centre de la boîte.

III-B Exploitation : potentiel chimique et capacité quantique

Néanmoins, il apparaît que l'utilisation de l'énergie totale du gaz d'électrons comme grandeur de référence se révèle peu commode. En effet, celle-ci ne peut être directement comparée aux grandeurs usuelles utilisées en physique des composants à semi-conducteur. Nous lui préférons de beaucoup le potentiel chimique μ qui offre l'avantage d'être directement relié à l'énergie de Fermi puisqu'il s'agit physiquement de la même quantité (cf. annexe C section VIII). Le potentiel chimique étant défini comme la variation de l'énergie du système quand une particule supplémentaire est introduite, l'entropie et le volume restant constant, nous pouvons le relier très facilement à l'énergie totale du gaz d'électrons

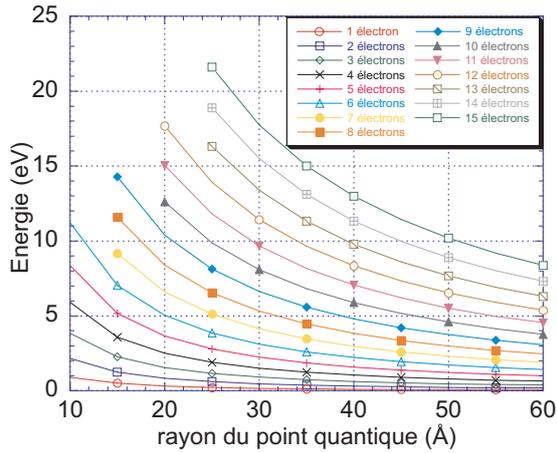


FIG. 5.6. Énergie totale du gaz d'électrons en fonction du rayon de la boîte quantique pour un nombre d'électrons stocké variant de 1 à 15.

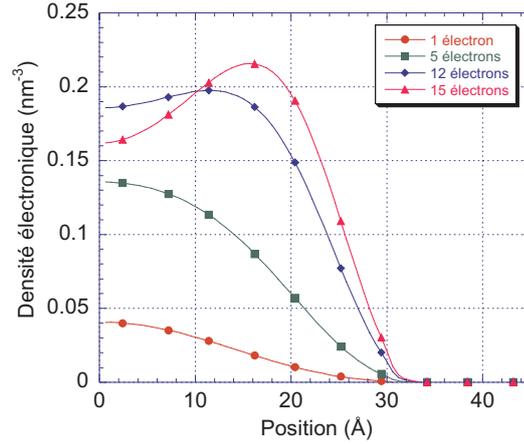


FIG. 5.7. Densité électronique $n(r)$ dans une boîte quantique de 30 Å de rayon suivant le nombre d'électrons stockés.

calculée à partir de la méthode de la fonctionnelle de la densité

$$\mu(N) = \frac{\partial E_{\text{TOT}}}{\partial N}. \quad (5.32)$$

Ne pouvant déterminer la dérivée exacte de l'énergie totale du fait de la variation discrète du nombre de charges dans le dispositif, nous approchons celle-ci par son équivalent discret c'est-à-dire par la variation de l'énergie totale lors de l'adjonction d'un électron supplémentaire

$$\mu(N) = \frac{\partial E_{\text{TOT}}}{\partial N} \simeq \frac{E(N) - E(N-1)}{N - (N-1)} \simeq E(N) - E(N-1). \quad (5.33)$$

Le potentiel chimique, ainsi déterminé, est représenté en figure 5.8 en fonction du rayon du nanocristal, le nombre d'électrons confinés variant de 1 à 15. Deux groupes de courbes émergent visiblement de ce graphique, la première correspondant au remplissage de l'orbitale $1s$, la seconde au remplissage de l'orbitale $2p$ (l'orbitale $1s$ étant totalement remplie).

Comme l'illustrent les différentes courbes, dans une boîte quantique semi-conductrice, l'énergie nécessaire à l'adjonction d'un électron dans l'îlot n'a pas une origine purement électrostatique, comme dans le cas des îlots métalliques : il faut en effet tenir compte de l'énergie de quantification des niveaux. Ce faisant, il paraît donc difficile d'introduire la notion de capacité d'une boîte quantique puisque l'énergie nécessaire pour qu'un électron soit injecté dépend du nombre d'électrons déjà confinés. Il est toutefois possible d'étendre cette notion aux boîtes si nous la définissons à partir de la variation du travail ΔV (en volt) nécessaire pour introduire une charge $\Delta Q = \bar{e}$ (la charge évoluant de manière discrète) dans le nanocristal.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V}. \quad (5.34)$$

Le travail ΔV étant directement relié au potentiel chimique

$$\bar{e}\Delta V = \Delta\mu = \mu(N) - \mu(N-1), \quad (5.35)$$

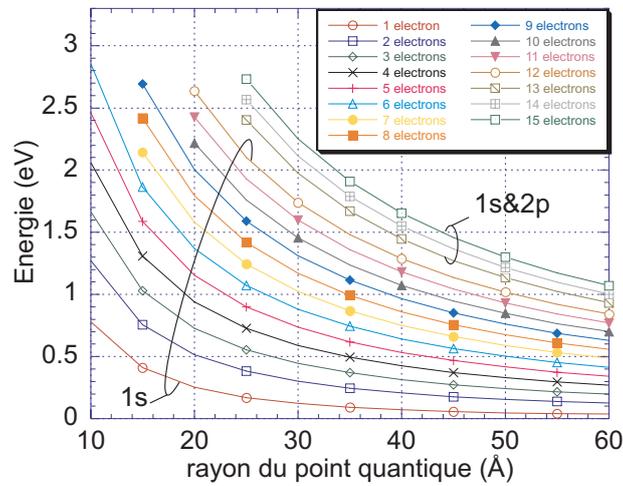


FIG. 5.8. Potentiel chimique en fonction du rayon de la boîte quantique pour un nombre d'électrons confinés variant de 1 à 15. Les 12 premiers électrons occupent l'orbitale 1s tandis que les 3 suivants commencent à remplir l'orbitale 2p.

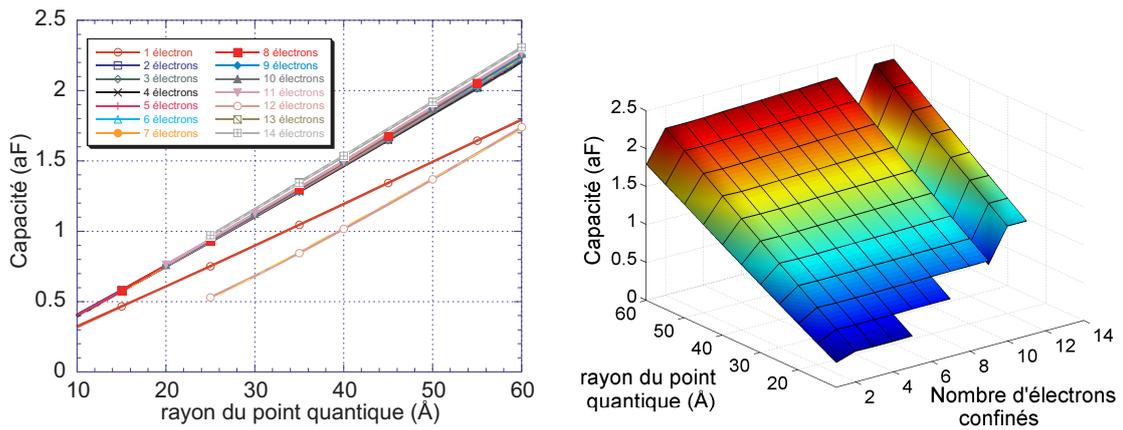


FIG. 5.9. Capacité équivalente d'une boîte quantique en silicium en fonction de son rayon et du nombre d'électrons confinés.

de sorte que

$$C = \frac{\bar{e}^2}{\Delta\mu(N)}, \quad (5.36)$$

cette définition impliquant toutefois la dépendance de la capacité avec le nombre d'électrons présents dans la boîte. La capacité équivalente, ainsi calculée, est présentée en figure 5.9.

Tout d'abord, nous constatons que les capacités, pour des boîtes quantiques de rayon inférieur à 60 Å, sont, et ce quel que soit le nombre d'électrons confinés, inférieures à 2.5 aF. Ces valeurs sont donc propices au phénomène de blocage de Coulomb à température ambiante, comme nous l'avons vu au chapitre 2.

Une autre conclusion intéressante réside dans la linéarité de la capacité avec le rayon de la boîte (même si le coefficient directeur des droites varie avec le nombre d'électrons confinés); cette propriété n'avait rien d'évident *a priori*, mais a déjà été remarquée [90].

Enfin, le fait le plus important se situe dans la forte non linéarité de la capacité en tant que fonction du nombre d'électrons stockés (fonction non monotone en particulier). Les variations de capacité peuvent ainsi être supérieures à 50%. Cette non linéarité est due à la quantification des niveaux d'énergie dans le nanocristal : quand le 12^{ème} électron a rempli l'orbitale 1s, le 13^{ème} électron doit dépenser, en plus de l'énergie d'interaction électrostatique, une énergie supplémentaire, liée à la quantification des niveaux, afin de pouvoir commencer à remplir l'orbitale 2p.

L'ensemble des résultats exposés, tant au niveau qualitatif que quantitatif, reste cohérent avec des études précédemment menées, soit de manière analytique avec des puits de potentiel parabolique [89, 90] (entre autres), soit de manière numérique [86, 87, 91, 92].

Nous en concluons donc que les méthodes mises en œuvre dans le cas des îlots métalliques (où nous considérons la capacité comme un paramètre constant) ne peuvent s'appliquer directement au cas des boîtes quantiques en silicium. Cette limitation devrait être d'autant plus prononcée que le semi-conducteur composant la boîte est à gap direct, la dégénérescence des 6 vallées n'existant plus. En effet, les nombreux changements d'orbitales devraient induire une capacité fortement dépendante du nombre d'électrons présents dans la boîte.

III-C Comparaison entre le modèle de Hartree celui de la fonctionnelle de la densité

Comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre précédent, la méthode de la fonctionnelle de la densité est incapable d'apporter une quelconque information sur la fonction d'onde des électrons. Ceci est d'autant plus préjudiciable que nous verrons que cette information devient indispensable au calcul du courant tunnel (cf. chap. 8). Il est donc intéressant de comparer les résultats obtenus à partir de la méthode de la fonctionnelle de la densité et ceux issus de la méthode de Hartree. Si les résultats sont suffisamment proches, nous disposerons alors, *via* la méthode de Hartree, de la fonction d'onde de chacun des électrons confinés dans la boîte. Cette fonction servant, dans un second temps à calculer des fréquences de passage des électrons par effet tunnel.

La figure 5.10 présente le potentiel chimique calculé, d'une part à partir de la méthode de la fonctionnelle de la densité et, d'autre part à l'aide de la méthode de Hartree. Au vu de ces résultats, la méthode de Hartree apparaît comme une très bonne approximation de la méthode de la fonctionnelle de la densité, l'erreur relative commise n'excédant pas

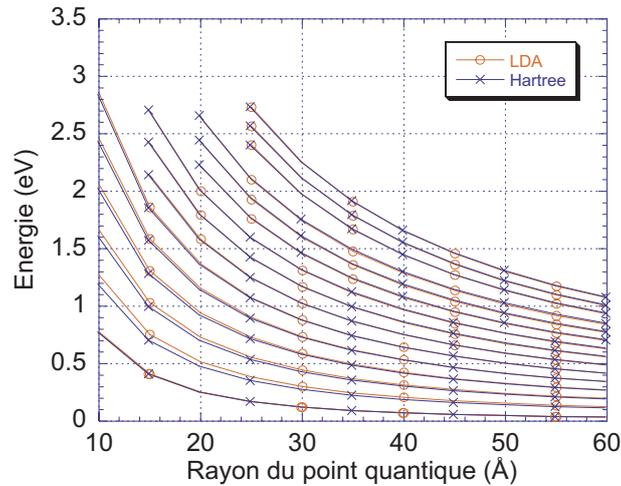


FIG. 5.10. Potentiel chimique en fonction du rayon du nanocristal pour un nombre d'électrons confinés variant de 1 à 15. Les résultats sont obtenus, d'une part par la méthode de Hartree et, d'autre part à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité. Si un seul électron est présent dans la boîte, l'énergie est issue de la méthode de Hartree dans les deux cas.

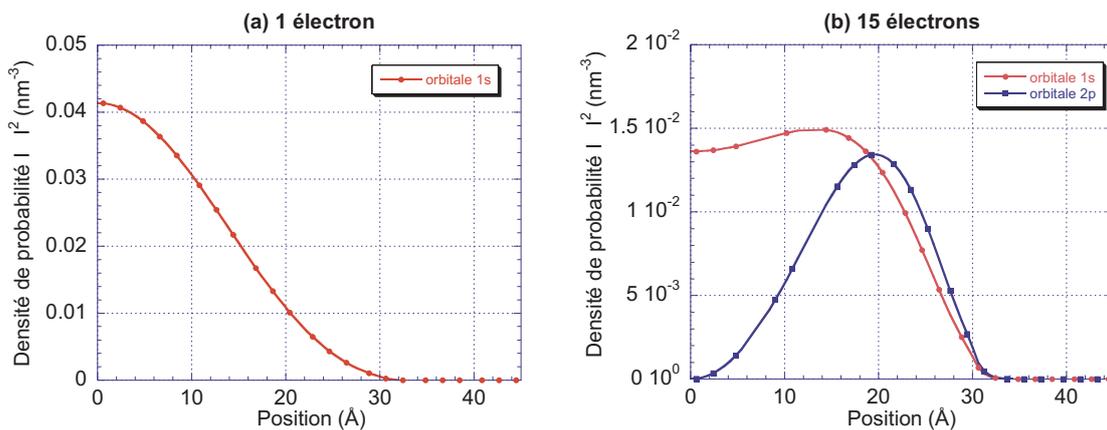


FIG. 5.11. Probabilité de présence des électrons, calculée à l'aide de la méthode de Hartree, dans le cas où 1 électron (a) et 15 électrons (b) sont confinés dans une boîte quantique de 30 Å de rayon. Dans le cas à 15 électrons, l'orbitale 1s représente la fonction d'onde des 12 premiers électrons et l'orbitale 2p celle des 3 derniers.

les 5%. Ce résultat, bien meilleur que dans le cadre du calcul des niveaux d'énergie des atomes peut s'expliquer par le faible confinement relatif des électrons dans la boîte.

Fort de cette conclusion, nous gagnerons par conséquent à étudier les boîtes quantiques semi-conductrices avec la méthode de Hartree dans la perspective d'exploiter l'information apportée par les fonctions d'onde électroniques. En figure 5.11 sont exposés deux exemples de fonction d'onde au carré issus de la méthode de Hartree, dans un nanocristal de 30 Å de rayon l'un pour 1 électron stocké, l'autre pour 15. Remarquons que dans le cas où un seul électron est stocké dans la boîte, la probabilité de présence est identique à la densité électronique de la figure 5.7 ; ce qui est logique puisque, dans ce cas, la densité électronique se confond avec la probabilité de présence de l'unique électron présent.

IV Résolution 3D : boîtes quantiques de forme quelconque

IV-A Introduction et méthode de résolution

L'ensemble des résultats obtenus dans la section précédente tirait parti de la symétrie sphérique du potentiel à l'aide de l'approximation du champ central. Une question émerge alors : cette description est-elle capable de décrire, avec une précision suffisante, n'importe quel type de nanocristaux, c'est-à-dire des boîtes quantiques de formes variées non forcément sphériques ? Nous pouvons aussi légitimement nous interroger sur l'erreur commise lors de l'utilisation de l'approximation du champ central dans le cas de boîtes sphériques. Toutes ces interrogations nous amènent à résoudre l'équation de Schrödinger, couplée à celle de Poisson, dans un cadre tridimensionnel tout à fait général.

Afin de résoudre les équations 3D de Schrödinger et de Poisson, il nous faut discrétiser le système d'équations

$$-\frac{1}{2}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{m(x,y,z)}\vec{\nabla}\Delta\Phi_i\right)+[V_{\text{conf}}(x,y,z)+V_{\text{inter}}(x,y,z)]\Phi_i=\mathcal{E}_i\Phi_i \quad (5.37)$$

$$\vec{\nabla}\left(\varepsilon\vec{\nabla}V_{\text{coul}}(x,y,z)\right)=4\pi\rho(x,y,z). \quad (5.38)$$

Comme précédemment, nous nous plaçons dans le cadre de la méthode des différences finies. Nous sommes alors amenés à résoudre deux équations matricielles couplées, semblables à celles rencontrées dans la section précédente. Nous utilisons donc les mêmes méthodes numériques, en tirant parti du fait que la méthode d'Arnoldi ne nécessite ni la connaissance ni le stockage de la matrice hamiltonienne. Ceci est d'autant plus crucial que, lors d'une étude tridimensionnelle, la taille des matrices évolue en N_p^6 (N_p désignant le nombre de points de discrétisation sur les axes x , y et z) menant très vite à la consommation d'une grande quantité de mémoire et de temps machine. Nous touchons là l'énorme problème lié à une étude 3D des boîtes quantiques : s'il est vrai que cette étude permet de décrire une boîte de façon plus réaliste en tenant compte de sa forme, elle implique cependant des temps de calcul considérables, pouvant remettre en cause l'élaboration d'un simulateur de composants à blocage de Coulomb comprenant un grand nombre de nanocristaux de tailles et de formes diverses.

IV-B Résultats

L'énergie totale du niveau fondamental de différentes boîtes quantiques de diverses formes est tracée en figure 5.12, en fonction du nombre d'électrons stockés (symboles). La ligne pleine correspond au résultat obtenu à partir du modèle 1D (*i.e.* potentiel à symétrie sphérique et approximation du champ central). Afin de garder la cohérence des résultats, toutes les boîtes quantiques, quelle que soit leur forme (sphère, cube, demi-sphère, pyramide), gardent le même volume correspondant à une sphère de 30 Å de rayon. Nous constatons que l'énergie calculée à partir du modèle 1D concorde, avec une bonne précision, avec les résultats obtenus avec une résolution tridimensionnelle des équations : l'erreur relative commise reste inférieure à 12% pour un nombre d'électrons supérieur à deux et descend sous les 2.5%, lors de l'étude d'une sphère 3D. Le modèle 1D se révèle donc capable de décrire, avec une précision suffisante, la structure électronique de n'importe quel type de boîtes quantiques, et ce, en un temps de calcul très avantageux. En effet, l'erreur commise, en utilisant ce modèle, devrait être beaucoup plus faible que les incertitudes liées aux paramètres physiques du nanocristal (rayon, forme, masse effective,...). En outre, technologiquement, la forme des nanocristaux de silicium ou de germanium se trouve être souvent sphérique (cf. chapitre 3), justifiant d'autant plus l'utilisation du modèle 1D. Ces résultats sont cohérents avec les comparaisons effectuées en référence [108], entre des boîtes quantiques sphériques et cubiques, en utilisant une méthode des liaisons fortes.

Si nous comparons la densité électronique, issue du modèle 1D en figure 5.7 et celle issue de la résolution tridimensionnelle des équations couplées de Poisson et de Schrödinger en figure 5.13, nous constatons que les deux graphiques exhibent les mêmes caractéristiques : le maximum de densité pour 15 électrons se déplace de manière significative vers les bords de la boîtes, en raison de la répulsion électrostatique entre les électrons. Quantitativement, les maxima de densité sont, en outre, quasiment identiques dans les trois cas présentés.

V Conclusion

Les puissances de calcul accessibles à l'heure actuelle ne permettent pas encore d'envisager la simulation de dispositifs à blocage de Coulomb contenant un grand nombre de boîtes quantiques de tailles et de formes variées. Il est donc de première importance de développer des modèles à la fois précis, du point de vue des résultats, et dont la résolution numérique se fasse dans des temps de calcul raisonnables. Le modèle 1D, établi dans ce chapitre, remplit ces deux conditions et peut trouver sa place comme élément de base d'un simulateur capable de traiter des dispositifs à blocage de Coulomb variés et complexes. Ce modèle est d'autant plus intéressant que les boîtes réalisées expérimentalement sont effectivement sphériques. Le modèle 3D, plus précis, constitue, quant à lui, un modèle de référence pouvant servir de garde-fou au modèle 1D.

Il apparaît, par ailleurs, que la méthode de Hartree s'impose comme la méthode la plus judicieuse afin de décrire les systèmes polyélectroniques que sont les boîtes quantiques semi-conductrices. En effet, ses très bonnes performances, face à une méthode théoriquement plus à même de décrire la corrélation existant entre les particules, alliées à la possibilité de connaître les fonctions d'onde électroniques en font une méthode de choix

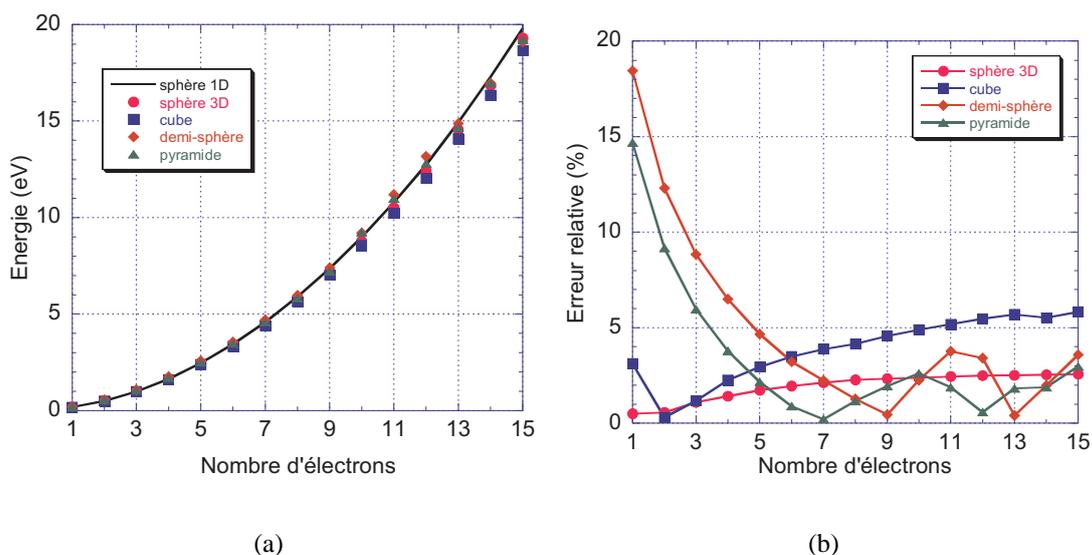


FIG. 5.12. (a) Énergie totale du niveau fondamental d’une boîte quantique en silicium en fonction du nombre d’électrons confinés. Différentes formes de boîtes sont considérées (sphère, cube, pyramide, demi-sphère). Toutes ces boîtes ont même volume, correspondant à une sphère de rayon 30 Å (b) Erreur relative commise en utilisant le modèle 1D.

Surface isodensité

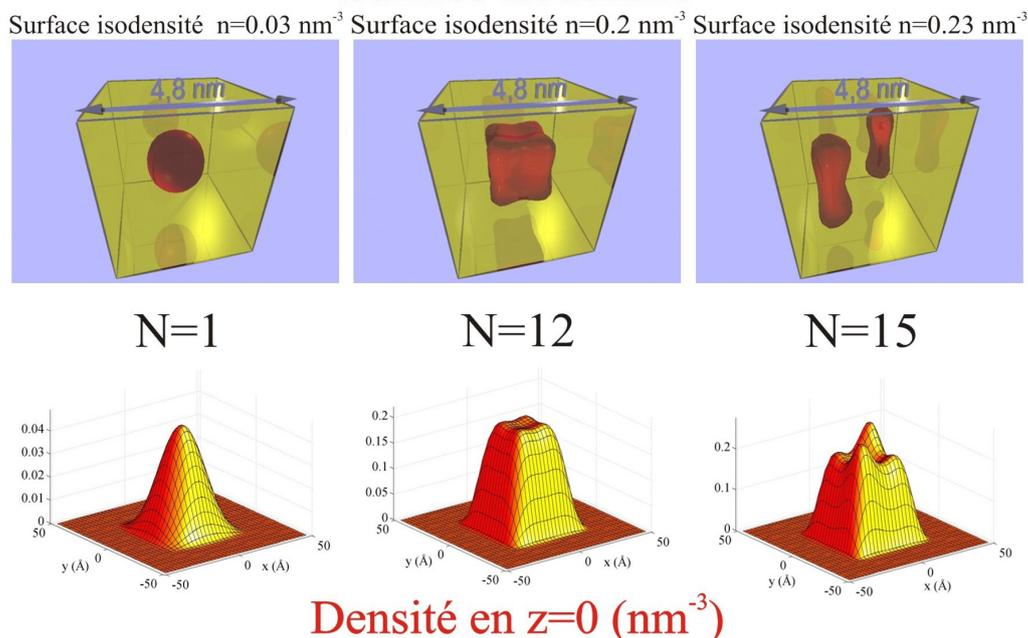


FIG. 5.13. Surface isodensité et densité électronique dans le plan $z = 0$ pour une boîte quantique cubique contenant N électrons ($N = 1, 12, 15$) dont le volume correspond à une sphère de 30 Å de rayon. Cette figure illustre le fait que la densité électronique a tendance à se concentrer sur les bords de la boîte quantique au fur et à mesure que le nombre d’électrons stockés augmente.

dans la perspective de calculer le courant dû au passage par effet tunnel des électrons.

Néanmoins, l'étude, telle que nous venons de la décrire dans ce chapitre, reste limitée au cas des boîtes quantiques non polarisées ; ce qui reste par trop restrictif. En particulier, dans la perspective de la réalisation d'un simulateur de composants à blocage de Coulomb réaliste, l'extension du modèle 1D aux boîtes quantiques soumises à une tension extérieure serait d'un grand intérêt du fait du temps de calcul important requis par la résolution tridimensionnelle des équations (une résolution du système couplé Poisson-Schrödinger pour chaque tension appliquée, chaque taille de nanocristal, chaque nombre d'électrons confinés). Le problème d'une telle extension réside dans la brisure de symétrie introduite par la tension de polarisation le long d'une direction privilégiée : de nouvelles approximations et techniques doivent donc être envisagées. L'extension du modèle 1D forme l'enjeu du chapitre suivant, le modèle 3D restant notre référence.

Chapitre 6

tructure électronique de boîtes quantiques polarisées : extension du modèle 1D

I Introduction, position du problème

I-A Introduction

DANS ce chapitre, nous nous intéressons à l'influence de la polarisation sur la valeur des niveaux d'énergie dans une boîte quantique semi-conductrice de forme quelconque contenant N électrons. Bien entendu, nous nous plaçons toujours dans l'optique « composant » et nous espérons trouver des méthodes alliant rapidité et précision. En fait, il serait agréable de disposer, comme dans le chapitre précédent, d'un modèle unidimensionnel capable de décrire à peu de frais (d'un point de vue temps de calcul) des boîtes quantiques soumises à une polarisation extérieure.

Si nous étudions le nouvel hamiltonien du système polarisé,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V_{\text{conf}}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N V_{\text{pol}}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\bar{e}^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \quad (6.1)$$

$$\mathcal{H}\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \mathcal{E}_i \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (6.2)$$

nous constatons que l'effet de la polarisation est pris en compte par l'intermédiaire d'un potentiel V_{pol} issu de la résolution de l'équation de Poisson, à second membre nul, associée aux conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \left(\varepsilon \varepsilon_0 \vec{\nabla} V_{\text{pol}} \right) = 0 \\ V_{\text{pol}}(x_0, y, z) = -\bar{e} V_0 \\ V_{\text{pol}}(x_1, y, z) = -\bar{e} (V_0 + \Delta V) \end{cases} \quad (6.3)$$

Dans cette dernière équation, nous étudions l'effet d'une différence de potentiel ΔV (en volt) entre les bornes métalliques situées en x_0 et x_1 (cf. Fig. 6.1) d'une boîte quantique

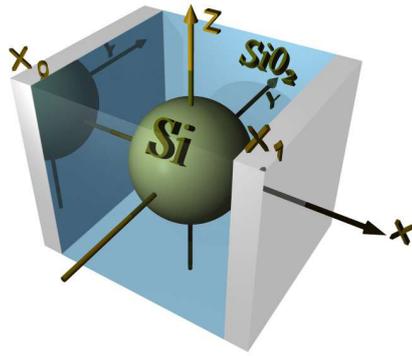


FIG. 6.1. Représentation typique d'une boîte quantique en silicium étudiée ainsi que les notations utilisées.

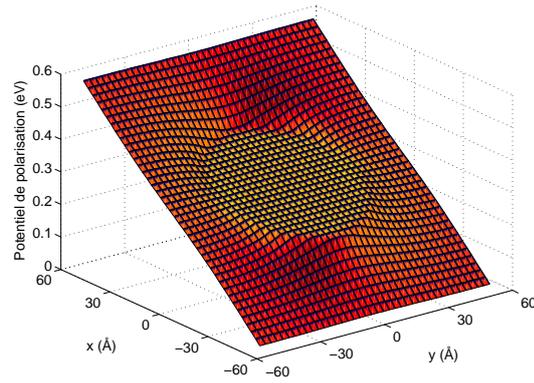


FIG. 6.2. Potentiel de polarisation V_{pol} , résultant de la résolution de l'équation de Poisson (6.3), dans une boîte quantique de rayon 30 Å entourée d'une couche de silice. L'épaisseur des barrières tunnel est de 24 Å.

semi-conductrice où la référence¹ de potentiel est prise à V_0 (en volt) en x_0 .

En fait, tout se passe comme si les électrons voyaient un potentiel effectif de confinement égal à $V_{\text{pol}} + V_{\text{conf}}$; nous pouvons donc appliquer facilement l'ensemble des méthodes numériques mises en œuvre dans le chapitre précédent. Toutefois, la description simplifiée du modèle 1D à symétrie sphérique ne peut être employée ici directement. En effet, le potentiel, dû à la polarisation, a pour conséquence de briser la symétrie sphérique de la structure. Dans un premier temps, nous sommes donc contraints de résoudre les équations de Schrödinger et de Poisson de manière tridimensionnelle. Néanmoins, nous verrons que nous pourrons étendre le modèle 1D au cas des boîtes quantiques polarisées et ainsi profiter de ses avantages en termes de temps de calcul.

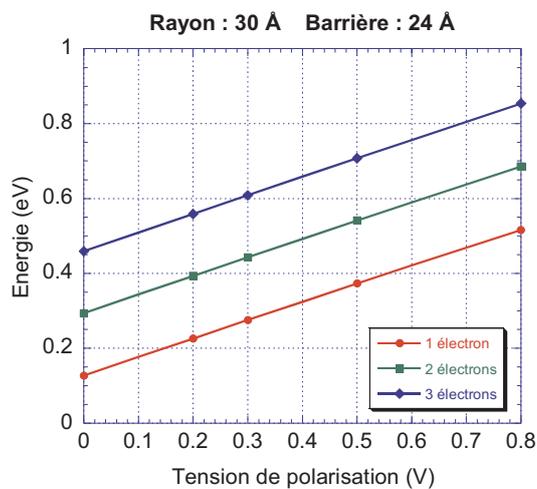
I-B Résolution de l'équation de Schrödinger 3D

Le potentiel V_{pol} résulte de la résolution de l'équation de Poisson 3D (6.3). L'allure de ce potentiel est représentée en figure 6.2 pour une boîte quantique sphérique de 30 Å de rayon. Notons que ce potentiel a été calculé en imposant un champ électrique perpendiculaire nul comme conditions aux limites sur les plans autres que $x = x_0$ et $x = x_1$.

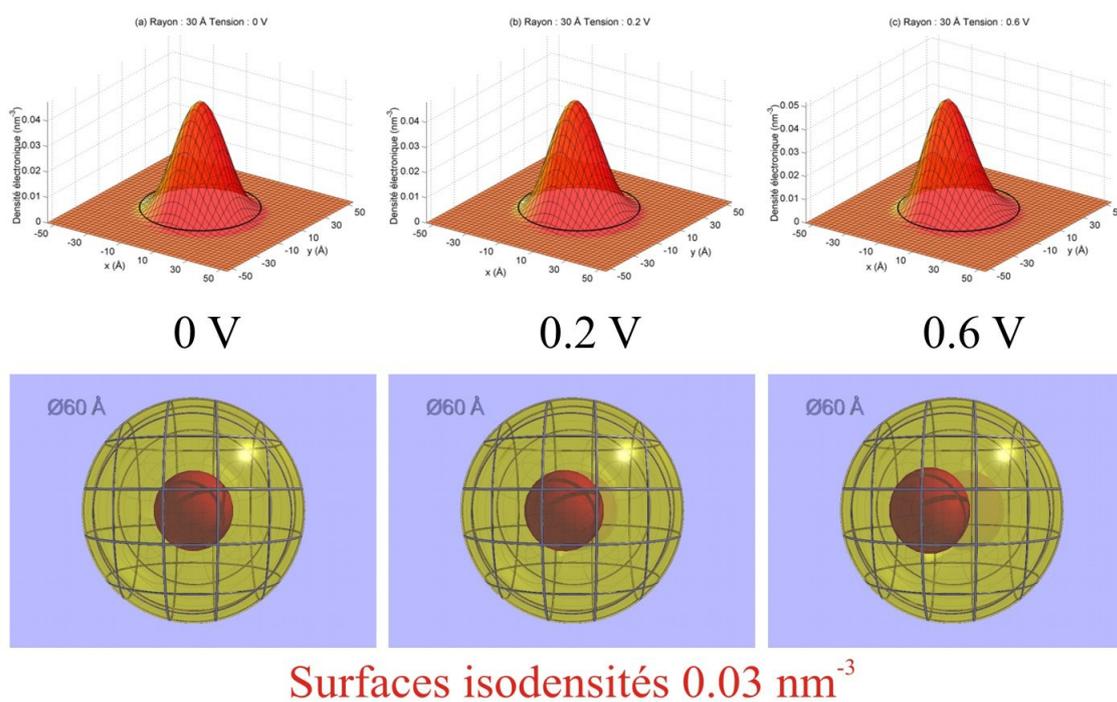
De même que dans le chapitre précédent, nous avons le choix entre la méthode de Hartree ou la théorie de la fonctionnelle de la densité afin de prendre en compte l'interaction électrostatique entre les électrons. Dans l'ensemble de ce chapitre, nous optons pour la méthode de Hartree, en raison de sa capacité à fournir la fonction d'onde associée à chacun des électrons du système.

La valeur de l'énergie du niveau fondamental de deux boîtes quantiques de 30 Å et 60 Å de rayon est tracée en figures 6.3a et 6.4a, en fonction de la tension de polarisation et pour différents nombres d'électrons confinés. La densité électronique et les surfaces isodensités correspondantes sont représentées, quant à elles, en figures 6.3b et 6.4b dans

1. En pratique, dans ce chapitre, nous prenons $V_0 = 0$ pour toutes les simulations. Néanmoins, l'emploi d'une référence V_0 non nulle peut être utile si la tension du générateur n'est pas appliquée directement entre les bornes x_0 et x_1 .



(a)



(b)

FIG. 6.3. (a) Niveaux d'énergie de l'état fondamental d'un nanocrystal sphérique, de 30 Å de rayon, obtenus à partir de la résolution 3D des équations couplées de Schrödinger et de Poisson en fonction de la tension appliquée et du nombre d'électrons stockés ; l'épaisseur des barrières tunnel est de 24 Å. (b) Surfaces isodensités et densités électroniques, dans le plan $z = 0$, correspondantes pour la boîte contenant un électron.

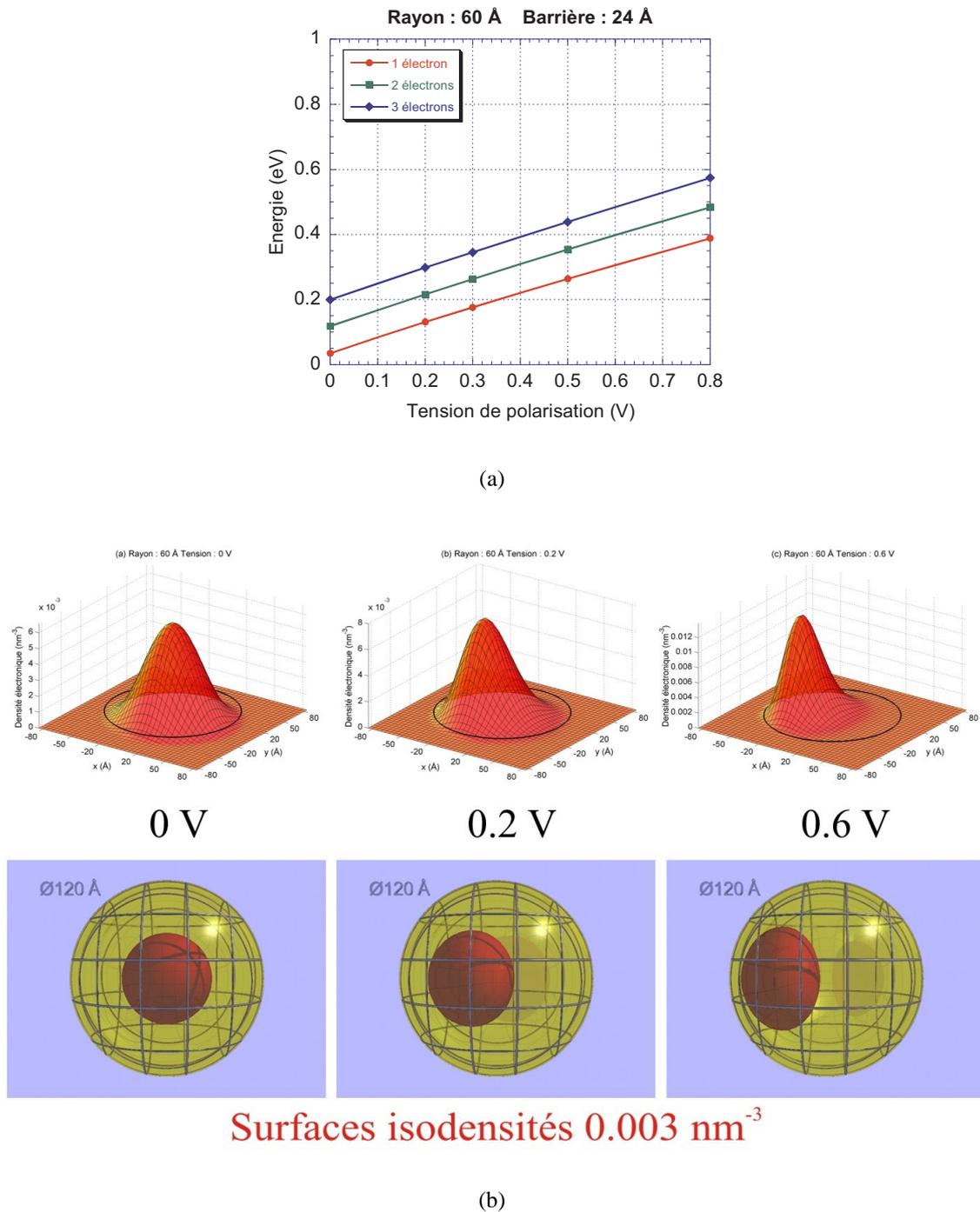


FIG. 6.4. (a) Niveaux d'énergie de l'état fondamental d'un nanocristal sphérique, de 60 Å de rayon, obtenus à partir de la résolution 3D des équations couplées de Schrödinger et de Poisson en fonction de la tension appliquée et du nombre d'électrons stockés ; l'épaisseur des barrières tunnel est de 24 Å. (b) Surfaces isodensités et densités électroniques, dans le plan $z = 0$, correspondantes pour la boîte contenant un électron.

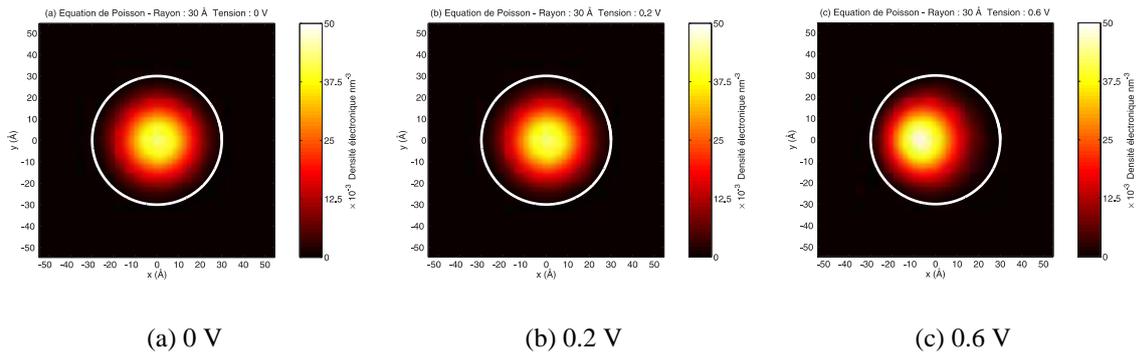


FIG. 6.5. Coupe de la densité électronique suivant le plan $z = 0$ pour une boîte quantique sphérique, de 30 Å de rayon, contenant un électron à différentes tensions de polarisation.

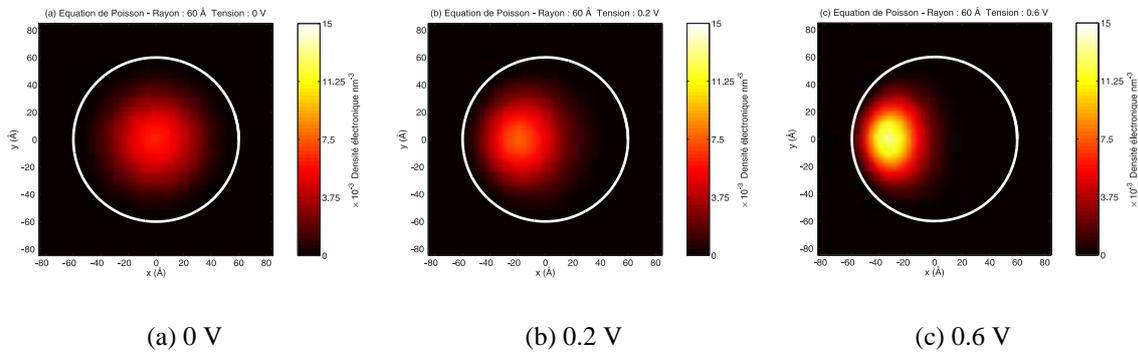


FIG. 6.6. Coupe de la densité électronique suivant le plan $z = 0$ pour une boîte quantique sphérique, de 60 Å de rayon, contenant un électron à différentes tensions de polarisation.

le cas où un seul électron est présent dans le nanocristal.

Un point important à observer réside dans l'influence du potentiel de polarisation sur la densité électronique et, *a fortiori*, sur la fonction d'onde. Les électrons se localisent, en effet, du côté de l'électrode de plus haut potentiel électrique c'est-à-dire au niveau du minimum de potentiel énergétique V_{pol} . Les différentes coupes de la densité électronique, suivant le plan $z = 0$, tracées en figures 6.5 et 6.6 illustrent parfaitement le déplacement de la concentration électronique dans le sens opposé du champ électrique régnant au sein du dispositif.

Nous pouvons, d'ores et déjà, prévoir les effets d'une telle localisation sur la caractéristique courant/tension $I(V)$ du dispositif: la fonction d'onde se concentrant du côté de la barrière de plus bas potentiel énergétique (à gauche sur la figure 6.7), la

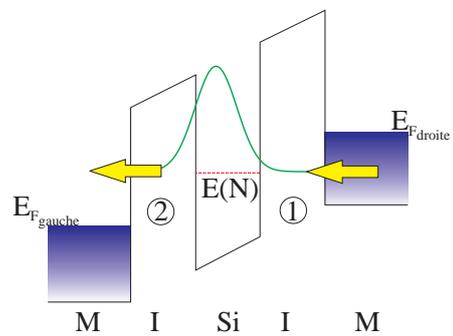


FIG. 6.7. Représentation schématique du dispositif étudié et de l'influence de la tension de polarisation sur la localisation de la fonction d'onde.

probabilité de passage des électrons à travers cette barrière augmente, cependant qu'elle diminue du côté de la barrière droite. Cette dernière constituant la barrière d'« injection » des porteurs dans la boîte quantique, la polarisation a donc pour effet de favoriser le vidage du nanocristal devant son remplissage. À partir d'une certaine tension, la boîte est complètement vide et nous devrions constater une diminution du courant entraînant l'apparition d'une résistance différentielle négative. Au vu des densités électroniques des figures 6.3b et 6.4b, ce phénomène devrait être d'autant plus accentué que la taille du nanocristal est importante. Nous reviendrons sur ces considérations dans la troisième partie (et notamment au chapitre 10) de ce mémoire, consacrée au transport des électrons à travers la boîte quantique.

I-C Approximation linéaire du potentiel de polarisation

Notre but est d'étendre, si possible, le modèle 1D développé au chapitre précédent au cas des boîtes quantiques polarisées en employant des corrections analytiques sur les solutions obtenues pour les boîtes quantiques non polarisées. La première tâche à accomplir pour l'établissement d'un tel modèle, consiste, par conséquent, à trouver une approximation analytique du potentiel de polarisation.

Sachant que la tension est appliquée suivant l'axe x , il peut être judicieux, de supposer que la seule composante non nulle du champ électrique, qui va intervenir, sera celle suivant la direction x

$$\vec{E} \approx \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

En première approximation, ceci revient à négliger les variations du potentiel le long des axes y et z . Autrement dit, nous supposons que la dérivée de V_{pol} suivant les axes y et z est nulle, de sorte que l'équation de Poisson (6.3) prend la forme très simple suivante :

$$\begin{cases} \varepsilon(x, y, z)\varepsilon_0 \frac{\partial V_{\text{pol}}}{\partial x} = \text{cste} \\ V_{\text{pol}}(x_0, y, z) = -\bar{e}V_0 \\ V_{\text{pol}}(x_1, y, z) = -\bar{e}(V_0 + \Delta V) \end{cases} \quad (6.5)$$

Ce faisant, nous négligeons l'effet de la variation de permittivité le long des axes y et z , même si nous allons en tenir compte *a posteriori*.

La résolution de l'équation (6.5) nous donne alors un potentiel V_{pol} continu (par essence), linéaire par morceaux suivant l'axe x (cf. Fig. 6.8) et variant le long des axes y et z , du fait de la différence de permittivité relative entre le silicium et la silice. La pente des droites dépend de la composante D du vecteur excitation électrique suivant l'axe x dont l'expression nous est donnée par (avec les notations de la figure 6.8)

$$D = \frac{-\Delta V \varepsilon_{\text{SiO}_2}}{L + 2a \left(\frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} - 1 \right)}, \quad (6.6)$$

où $2a$ et L représentent respectivement l'épaisseur de silicium et la largeur totale du composant suivant la ligne de dispositif située, parallèlement à l'axe x , en $z = z_l$ et $y = y_l$.

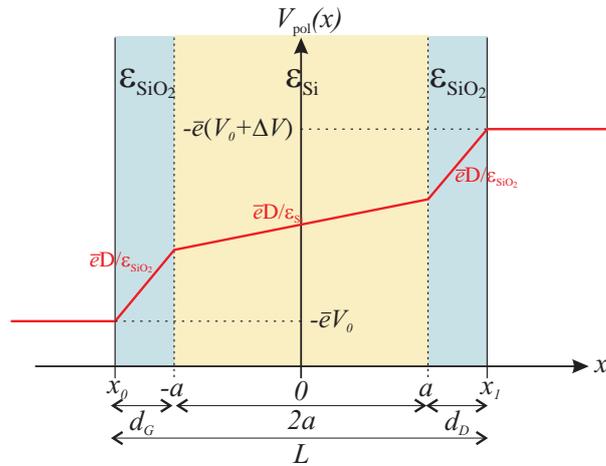


FIG. 6.8. Coupe schématique de l'approximation linéaire par morceaux du potentiel de polarisation suivant une ligne quelconque du dispositif située en $y = y_1$ et $z = z_1$. La distance $2a$ représente l'épaisseur de silicium et L , la longueur totale du dispositif.

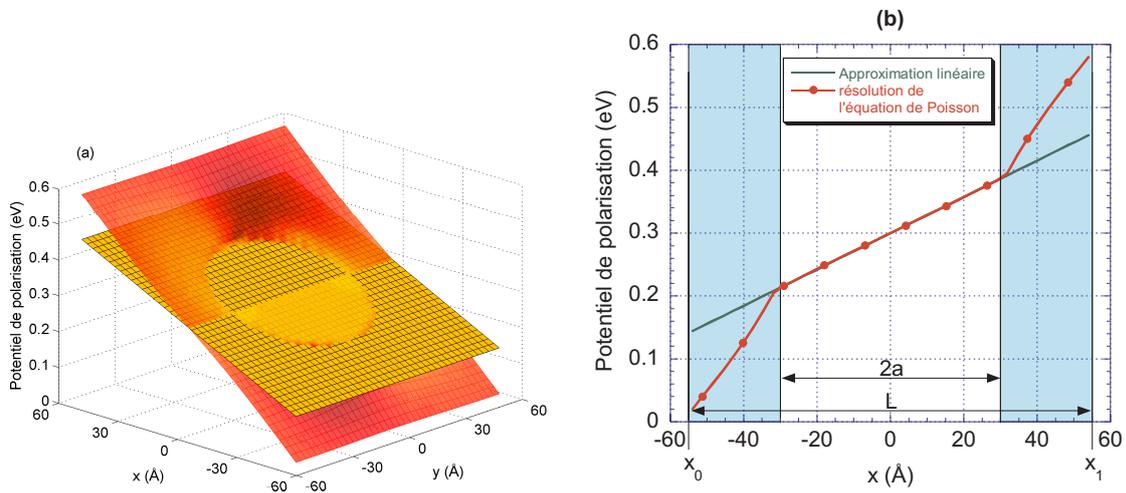


FIG. 6.9. Comparaison, pour une boîte quantique sphérique de rayon 30 \AA , du potentiel de polarisation V_{pol} issu de la résolution 3D de l'équation de Poisson (6.3) avec son approximation linéaire (6.7), dans le plan $z = 0$ (a) et sur la ligne d'équation $y = 0, z = 0$ (b).

Afin de s'affranchir des variations, le long des axes y et z , et des ruptures de pentes, le long de l'axe x du potentiel de polarisation V_{pol} , nous simplifions encore son expression en supposant que le champ électrique \vec{E} , dans l'ensemble du dispositif, est constant et égal à celui au centre de la boîte quantique (la valeur de V_{pol} du modèle linéaire par morceau au centre de la boîte étant gardée comme référence). Par exemple, dans le cas d'une boîte sphérique, cela revient à prendre $\vec{E} = D/\epsilon_{\text{Si}} \vec{x}$, où D est la composante du vecteur excitation électrique donnée à l'équation (6.6) pris en $y = 0$ et $z = 0$; c'est-à-dire sur une ligne telle que a correspond au rayon du nanocristal et L à $x_1 - x_0$. Il en résulte que le potentiel dans la structure est linéaire et indépendant des coordonnées y et z

$$V_{\text{pol}}(x, y, z) = -\bar{e}\Delta V(Ax + B) - \bar{e}V_0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A = \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}/\epsilon_{\text{Si}}}{L + 2a(\epsilon_{\text{SiO}_2}/\epsilon_{\text{Si}} - 1)} \\ B = \frac{-x_0 + a(\epsilon_{\text{SiO}_2}/\epsilon_{\text{Si}} - 1)}{L + 2a(\epsilon_{\text{SiO}_2}/\epsilon_{\text{Si}} - 1)} \end{cases} \quad (6.7)$$

La comparaison entre cette approximation et le véritable potentiel de polarisation, issu de la résolution de l'équation de Poisson tridimensionnelle (6.3), est présentée en figure 6.9 et montre que le modèle linéaire reproduit avec fidélité la valeur du potentiel de polarisation à l'intérieur de la boîte quantique. Bien évidemment, l'approximation reste mauvaise quand il s'agit de décrire V_{pol} à l'intérieur de l'oxyde. Toutefois, nous savons que les niveaux d'énergie et leur fonction d'onde associée dépendent principalement de la valeur du champ à l'intérieur de la boîte quantique. Pour des valeurs raisonnables de tensions de polarisation, nous pouvons ainsi espérer que l'utilisation d'un tel potentiel ne trahira pas trop la réalité.

Afin de valider l'approche menée, il convient donc de vérifier, à l'aide d'un calcul 3D complet, que les valeurs des énergies et des états propres du nanocristal ne sont pas trop modifiées par l'approximation linéaire du potentiel de polarisation. En figure 6.10, nous avons tracé pour diverses tailles de boîtes quantiques et largeurs de barrières, l'énergie du niveau fondamental en fonction de la tension de polarisation, pour un nombre d'électrons confinés variant de un à trois. Comme nous pouvons le constater, cette approximation se révèle excellente puisque les valeurs trouvées sont quasi-identiques, et ce, quelles que soient la taille de la boîte et la largeur de barrière. De même, les fonctions d'onde présentées en figure 6.11 ne souffrent pas de l'approximation linéaire. En particulier, les coupes de densités électroniques suivant le plan $z = 0$ en figures 6.12 et 6.13 réalisées à l'aide du modèle linéaire, montrent les mêmes caractéristiques tant qualitativement que quantitativement, que celles montrées en figures 6.5 et 6.6.

Nous pourrions donc sans problème employer l'approximation linéaire du potentiel de polarisation afin de rechercher des méthodes rapides de détermination de la structure électronique de boîtes quantiques polarisées. Pour ce faire deux voies d'investigation peuvent être envisagées et vont faire l'objet des deux sections suivantes :

- nous pouvons considérer que le potentiel de polarisation ne représente qu'une perturbation pour le système par rapport à aux autres potentiels et utiliser la théorie des perturbations ;
- une alternative possible passe par la décomposition de l'hamiltonien tenant compte de la polarisation sur une base de fonctions propres, bien choisies.

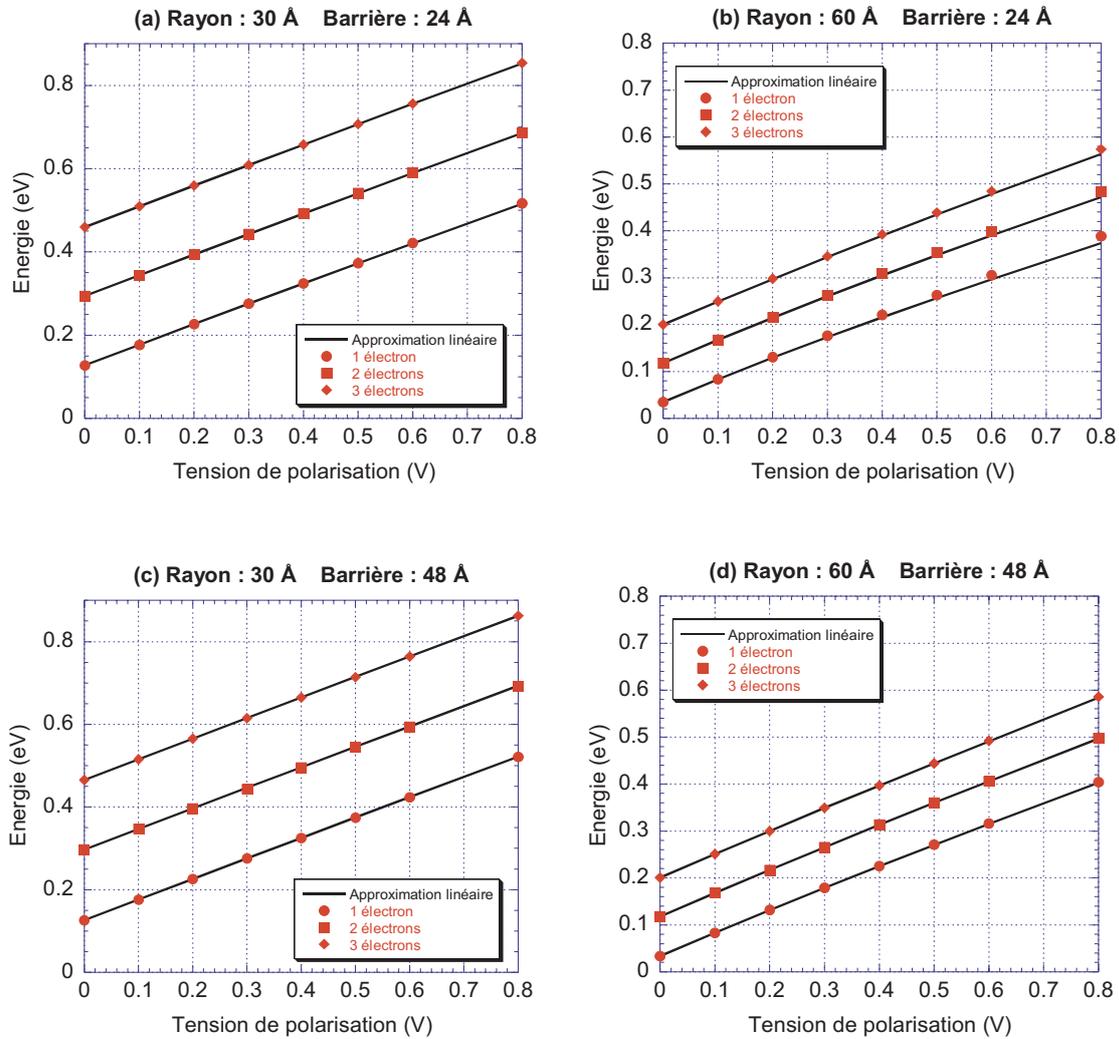


FIG. 6.10. Niveaux d'énergie de l'état fondamental de boîtes quantiques sphériques, de 30 Å et 60 Å de rayon, en fonction de la tension appliquée, du nombre d'électrons confinés et pour différentes largeurs de barrières d'oxyde. Une comparaison est effectuée entre les niveaux d'énergie, issus de la résolution 3D de l'équation de Poisson (6.3), et l'approximation linéaire du potentiel de polarisation.

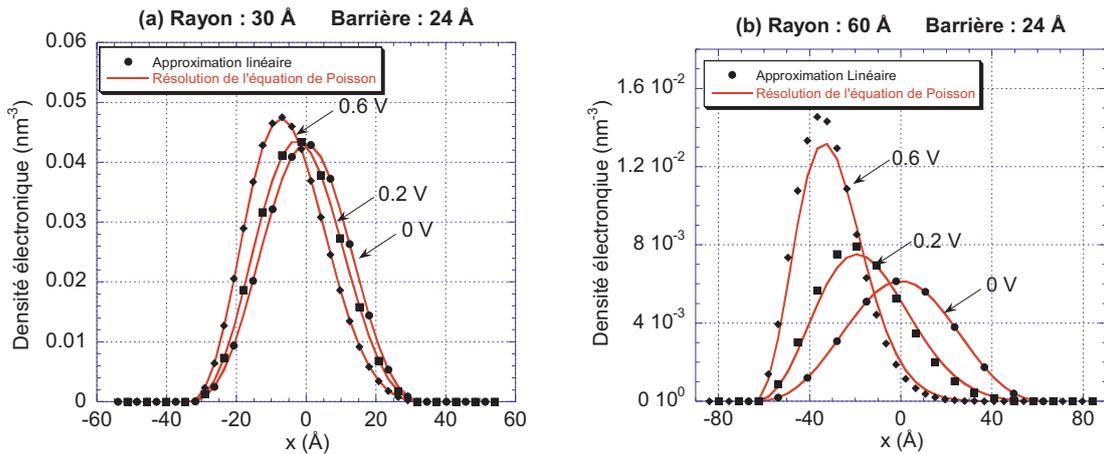


FIG. 6.11. Profil de densité électronique le long de l'axe x en $z = 0$ et $y = 0$ pour des boîtes quantiques sphériques, de 30 Å (a) et 60 Å (b) de rayon, contenant un électron. La largeur de la barrière d'oxyde est de 24 Å. Les résultats issus du calcul numérique 3D du potentiel de polarisation (symboles) et de son approximation linéaire (trait plein) sont comparés.

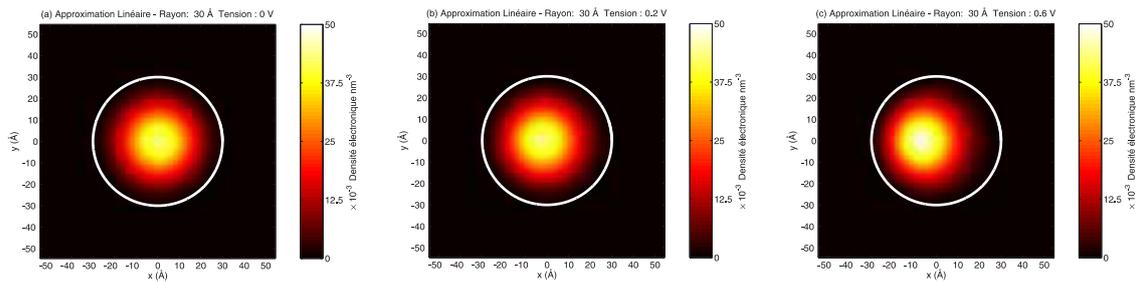


FIG. 6.12. Coupe de la densité électronique suivant le plan $z = 0$ pour une boîte quantique sphérique, de 30 Å de rayon, contenant un électron à différentes tensions de polarisation. L'approximation linéaire du potentiel de polarisation a été employée.

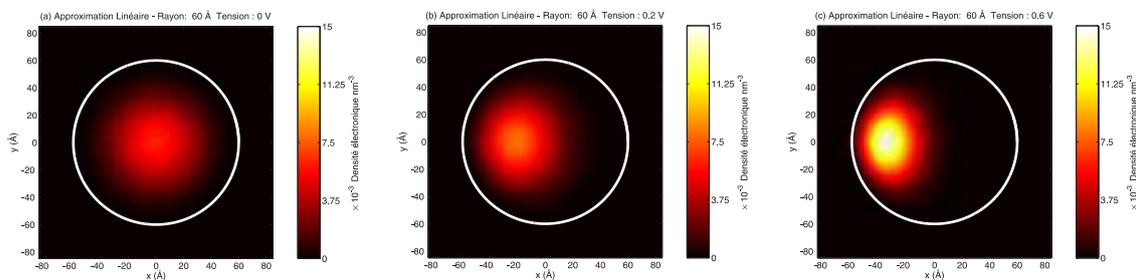


FIG. 6.13. Coupe de la densité électronique suivant le plan $z = 0$ pour une boîte quantique sphérique, de 60 Å de rayon, contenant un électron à différentes tensions de polarisation. L'approximation linéaire du potentiel de polarisation a été employée.

II À la recherche d'un modèle : théorie des perturbations

II-A De l'échec d'un modèle grossier

Une première idée qui vient à l'esprit, afin de modéliser l'effet de la polarisation, est d'essayer de réutiliser une approximation du type « champ central ». Dans un premier temps, il faut donc se restreindre, pour des questions de symétrie, à l'étude de dispositifs entourés d'une épaisseur constante d'oxyde. Cette condition n'est pas rédhibitoire pour le calcul des niveaux d'énergie puisqu'ils ne dépendent que peu de l'épaisseur des barrières, pourvu que celles-ci soient suffisamment épaisses.

Nous partons donc du diagramme des bandes du puits quantique polarisé, représenté en figure 6.14a, où le potentiel V_{pol} est approché par sa forme analytique

$$V_{\text{pol}} = -\bar{e}\Delta V(Ax + B) - \bar{e}V_0, \quad (6.8)$$

avec A et B définis par l'équation (6.7). Pour simplifier le problème, nous prenons la référence des potentiels V_0 à zéro. La démarche, pour rendre ce diagramme symétrique, est explicitée en figures 6.14a, 6.14b et 6.14c : nous commençons par prendre un potentiel constant moyen, au niveau des barrières et du puits (Fig. 6.14b), avant de prendre un potentiel moyen comme hauteur de barrière (Fig. 6.14c). Nous constatons alors que, dans cette approche, la tension de polarisation appliquée a eu pour effet de surélever l'ensemble du potentiel de confinement d'une quantité $\bar{e}\Delta V/2$.

La résolution de l'équation de Schrödinger s'en trouve alors considérablement simplifiée puisque l'hamiltonien \mathcal{H}_{pol} , tenant compte de la polarisation, n'est autre que l'hamiltonien du système non polarisé \mathcal{H}_0 auquel on a ajouté la constante $-\bar{e}\Delta V/2$ (il faut, en outre, rajouter la quantité $-\bar{e}V_0$ si la référence des potentiels est non nulle). L'énergie \mathcal{E}_{pol} des niveaux, dans la boîte quantique polarisée, s'écrit donc très simplement en fonction de l'énergie des niveaux \mathcal{E}_0 de la boîte non polarisée

$$\mathcal{E}_{\text{pol}} = \mathcal{E}_0 - \frac{\bar{e}\Delta V}{2} - \bar{e}V_0, \quad (6.9)$$

la fonction d'onde correspondante restant, quant à elle, identique à celle associée à l'énergie \mathcal{E}_0 . Nous obtenons donc une variation linéaire de l'énergie avec la tension de polarisation.

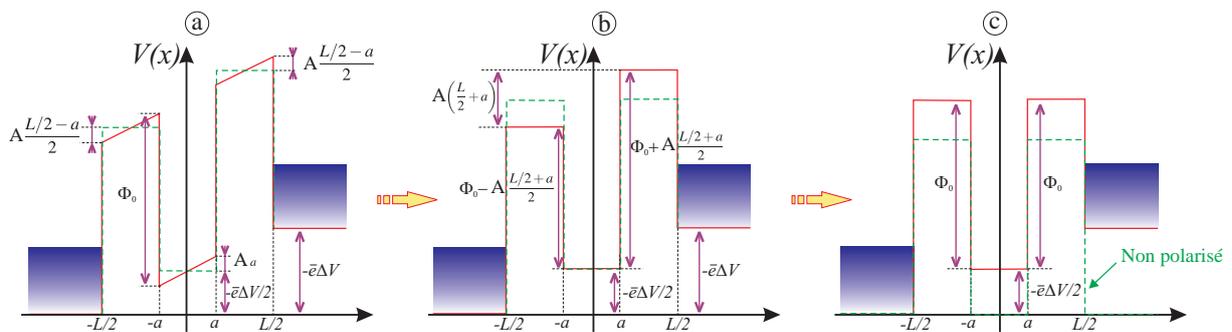


FIG. 6.14. Représentation schématique du diagramme des bandes du modèle grossier.

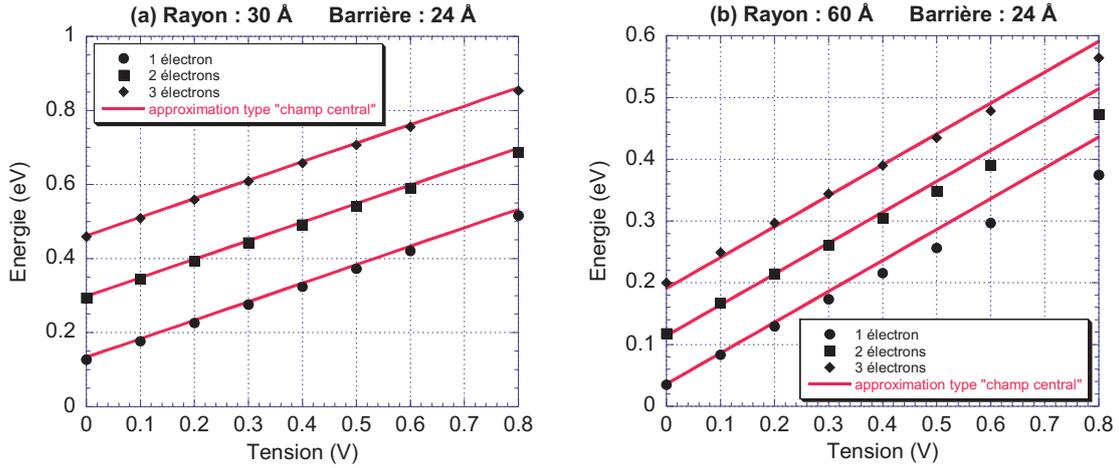


FIG. 6.15. Niveaux d'énergie de l'état fondamental de boîtes quantiques sphériques, de 30 Å et 60 Å de rayon, en fonction de la tension appliquée, du nombre d'électrons confinés et pour des largeurs de barrière d'oxyde de 24 Å. Une comparaison est effectuée entre les niveaux d'énergie, issus de la résolution 3D des équations de Schrödinger et de Poisson couplées, utilisant le potentiel de polarisation défini à l'équation (6.3) (symboles), et ceux issus du modèle 1D associé au modèle grossier (trait plein).

Si nous travaillons dans le cadre de la méthode de Hartree, l'équation (6.9) nous donne directement la valeur des niveaux d'énergie dans la boîte. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'énergie totale du système contenant N électrons est augmentée de $N(-\bar{e}\Delta V/2 - \bar{e}V_0)$ de sorte qu'en calculant le potentiel chimique μ_{pol} de la boîte polarisée, à partir du potentiel chimique μ_0 de la boîte non polarisée, nous retrouvons aussi

$$\mu_{\text{pol}} = \mu_0 - \frac{\bar{e}\Delta V}{2} - \bar{e}V_0. \quad (6.10)$$

Toutefois, un tel modèle n'est pas capable de décrire efficacement la polarisation des boîtes quantiques (notamment pour des boîtes de grande taille) comme nous le montre la figure 6.15, où nous comparons les résultats donnés par le modèle 1D du chapitre précédent, couplé au modèle grossier de cette sous-section, avec ceux donnés par une résolution 3D des équations de Schrödinger et de Poisson. De plus, le constat serait encore pire si l'on examinait les fonctions d'onde puisque le modèle grossier n'effectue aucune correction sur celles-ci. Il serait, par conséquent, incapable de décrire le déplacement de la fonction d'onde sous l'effet de la polarisation.

Il nous faut donc trouver un moyen de traiter plus finement la polarisation. Une autre idée consiste à traiter le potentiel de polarisation comme une perturbation par rapport aux autres potentiels. L'utilisation de la théorie des perturbations stationnaires nous permettra alors de développer les niveaux d'énergie sous la forme d'un polynôme fonction de la tension ΔV appliquée. En fait, nous verrons dans le paragraphe suivant que le modèle grossier que nous venons de développer, résulte, ni plus ni moins, de l'application de la théorie des perturbations au premier ordre. Pour espérer avoir une meilleure approximation, il va falloir pousser la théorie des perturbations jusqu'au deuxième ordre...

II-B Théorie des perturbations stationnaires

Considérons le potentiel de polarisation (avec A et B toujours définis par l'équation (6.7))

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = -\bar{e}\Delta V(Ax + B) - \bar{e}V_0 \quad (6.11)$$

comme une perturbation devant l'hamiltonien \mathcal{H}_0 de la boîte quantique non polarisée défini par l'équation. 5.6

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{m}\vec{\nabla}\cdot\right) + V_{\text{conf}} + V_{\text{inter}} \right] \Phi_i = \mathcal{E}_i \Phi_i. \quad (6.12)$$

Grâce au modèle 1D, exposé dans le chapitre précédent, nous connaissons de façon simple et rapide les énergies propres \mathcal{E}_i de l'hamiltonien \mathcal{H}_0 et leur(s) état(s) propre(s) associé(s) Φ_i . La théorie des perturbations stationnaires de Rayleigh-Schrödinger [135] nous permet de corriger les états d'énergie \mathcal{E}_i afin prendre en considération la perturbation $\mathcal{H}_{\text{pert}}$. Ainsi, au deuxième ordre, l'énergie du niveau fondamental \mathcal{E}'_0 , tenant compte de la polarisation, se développe en une fonction de l'hamiltonien $\mathcal{H}_{\text{pert}}$ et des états propres² Φ_n^{ml} d'énergie \mathcal{E}_n de \mathcal{H}_0

$$\mathcal{E}'_0 = \mathcal{E}_0 + \langle \Phi_0 | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Phi_0 | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_n^{ml} \rangle|^2}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n}, \quad (6.13)$$

où Φ_0 correspond à l'état fondamental de \mathcal{H}_0 d'énergie \mathcal{E}_0 . Notons que l'équation précédente suppose que l'ensemble $\{\Phi_n^{ml}\}$ forme une base orthonormée de l'espace des états. Nous sommes alors amenés à calculer, de façon très générale, des coefficients de matrice du type

$$\langle \Phi_{n'}^{m'} | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_n^{ml} \rangle. \quad (6.14)$$

Le fait d'avoir développé une approximation analytique simple pour le potentiel de polarisation, allié à la forme bien particulière des fonctions d'onde issues du modèle 1D, nous offre l'opportunité de calculer semi-analytiquement les différents coefficients de l'équation (6.14). En effet, nous savons que chacune des fonctions d'onde, provenant de la résolution de l'équation de Schrödinger à l'aide du modèle 1D, se décompose en une partie radiale $u(r)/r$ ne dépendant que de la norme r du rayon vecteur et en une harmonique sphérique $Y_l^m(\theta, \varphi)$

$$\Phi_n^{ml} = \frac{u_n(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (6.15)$$

Les coefficients $\langle \Phi_{n'}^{m'} | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_n^{ml} \rangle$ se développent donc de la manière suivante :

$$\langle \Phi_{n'}^{m'} | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_n^{ml} \rangle = \langle u_{n'}/r Y_{l'}^{m'} | -xA\bar{e}\Delta V | u_n/r Y_l^m \rangle + \langle \Phi_{n'}^{m'} | \Phi_n^{ml} \rangle [-B\bar{e}\Delta V - \bar{e}V_0]. \quad (6.16)$$

Or, sachant qu'en coordonnées sphériques $x = r \sin(\theta) \cos(\varphi)$ (cf. annexe C pour les notations)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{n'}^{m'} | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_n^{ml} \rangle &= -A\bar{e}\Delta V \int_0^\infty \bar{u}_{n'} r u_n dr \\ &\times \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \overline{Y_{l'}^{m'}} Y_l^m \sin(\theta)^2 \cos(\varphi) d\varphi d\theta \\ &+ [-B\bar{e}\Delta V - \bar{e}V_0] \delta_{nn'} \delta_{l'l'} \delta_{mm'}. \end{aligned} \quad (6.17)$$

2. Dans cette sous-section, les états propres de \mathcal{H}_0 seront notés Φ_n^{ml} afin de bien faire apparaître les nombres quantiques issus des harmoniques sphériques.

Nous remarquons alors que la partie « angulaire » de l'intégrale peut être déterminée analytiquement. Le résultat du calcul, suivant les orbitales considérées, est présenté en table 6.1. En fait, une grande partie de ces intégrales sur les angles θ et φ se révèle être nulle du fait des symétries inhérentes aux harmoniques sphériques. En particulier, il faut que les nombres quantiques l et l' soient de parité différente pour que l'intégrale $\iint \overline{Y_{l'}^{m'}} Y_l^m \sin(\theta)^2 \cos(\varphi) d\varphi d\theta$ soit non nulle.

Il est évident que nous ne pouvons pas développer la somme de l'équation (6.13) sur la totalité des fonctions $\{\Phi_n^{ml}\}$. Heureusement, le facteur en $1/(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n)$ nous permet de négliger des états propres de haute énergie ceux-ci n'ayant qu'une faible influence sur la correction de l'énergie finale : nous tiendrons seulement compte des dix premiers niveaux

$$\begin{array}{l}
 1s \quad u_s(r)Y_0^0(\theta, \varphi)/r \quad \rightarrow \quad s \\
 2p \quad \left\{ \begin{array}{l} u_p(r)Y_1^1(\theta, \varphi)/r \quad \rightarrow \quad p_y \\ u_p(r)Y_1^0(\theta, \varphi)/r \quad \rightarrow \quad p_z \\ u_p(r)Y_1^{-1}(\theta, \varphi)/r \quad \rightarrow \quad p_x \end{array} \right. \\
 2s \quad u_{s^*}(r)Y_0^0(\theta, \varphi)/r \quad \rightarrow \quad s^* \\
 3d \quad \left\{ \begin{array}{l} u_d(r)Y_2^2(\theta, \varphi)/r \quad \rightarrow \quad d_{x^2-y^2} \\ u_d(r)Y_2^1(\theta, \varphi)/r \quad \rightarrow \quad d_{zx} \\ u_d(r)Y_2^0(\theta, \varphi)/r \quad \rightarrow \quad d_{z^2} \\ u_d(r)Y_2^{-1}(\theta, \varphi)/r \quad \rightarrow \quad d_{zy} \\ u_d(r)Y_2^{-2}(\theta, \varphi)/r \quad \rightarrow \quad d_{xy} \end{array} \right. \quad . \quad (6.18)
 \end{array}$$

La somme se simplifie alors et nous obtenons, compte tenu des résultats du tableau 6.1, un développement polynomial au deuxième ordre de l'énergie en fonction de ΔV

$$\mathcal{E}'_0 = \mathcal{E}_0 - \bar{e}V_0 - \alpha\bar{e}\Delta V + \beta\bar{e}\Delta V^2 \quad (6.19)$$

$$\alpha = B \quad (6.20)$$

$$\beta = \frac{2}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1} \left[\frac{A}{\sqrt{6}} \int_0^{+\infty} \bar{u}_s(r) r u_p(r) dr \right]^2. \quad (6.21)$$

Il est intéressant de remarquer qu'au premier ordre, nous retrouvons bien l'approximation du champ central exposée dans la sous-section précédente. Car, dans ce cas, la symétrie sphérique du dispositif impose $x_0 = -L/2$ de sorte que $B = \bar{e}\Delta V/2$ et que, par conséquent,

$$\mathcal{E}'_0 = \mathcal{E}_0 - \bar{e}V_0 - \frac{1}{2}\bar{e}\Delta V. \quad (6.22)$$

Nous retrouvons alors bien l'équation (6.9).

En fait, plus qu'un développement au deuxième ordre, il s'agit d'un développement au troisième ordre. En effet, la théorie des perturbations nous apprend que le terme d'ordre trois se met sous la forme [135]

$$\sum_{k \neq 0} \sum_{l \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_l \rangle \langle \Phi_l | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_0 \rangle}{(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_k)(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_l)} - \langle \Phi_0 | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_0 \rangle \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle \Phi_k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_0 \rangle|^2}{(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_k)^2}, \quad (6.23)$$

Φ_k et Φ_l représentant deux états quelconques, différents de Φ_0 , de l'ensemble $\{\Phi_n^{ml}\}$. Or, les éléments de matrice $\langle \Phi_l | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_0 \rangle$ et $\langle \Phi_0 | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_k \rangle$ ne sont non nuls qu'à la seule condition que les états Φ_k et Φ_l soit de parité différente de Φ_0 . Dans un tel cas, le seul moyen pour que l'élément $\langle \Phi_k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_l \rangle$ soit lui même non nul, est que Φ_k et Φ_l correspondent au

TAB. 6.1. Calcul des intégrales $\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \overline{Y_l^{m'}} Y_l^m \sin(\theta)^2 \cos(\varphi) d\varphi d\theta$.

$\frac{Y_l^m}{Y_l^{m'}}$	Y_0^0	Y_1^{-1}	Y_1^0	Y_1^1	Y_2^{-2}	Y_2^{-1}	Y_2^0	Y_2^1	Y_2^2	Y_3^{-3}	Y_3^{-2}	Y_3^{-1}	Y_3^0	Y_3^1	Y_3^2	Y_3^3
Y_0^0 s	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_1^{-1} p_y	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{5}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{30}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_1^0 p_z	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{10}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{10}}$	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_1^1 p_x	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{30}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{5}}$	0	0	0	0	0	0	0
Y_2^{-2} d_{xy}	0	$\frac{1}{\sqrt{5}}$	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{14}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{70}}$	0	0	0	0
Y_2^{-1} d_{xy}	0	0	$\frac{1}{\sqrt{10}}$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{7}}$	0	$-\sqrt{\frac{3}{70}}$	0	0	0
Y_2^0 d_{z^2}	0	$-\frac{1}{\sqrt{30}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{30}}$	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{35}}$	0	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	0	0
Y_2^1 d_{zx}	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{10}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{70}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{7}}$	0
Y_2^2 $d_{x^2-y^2}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{5}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{70}}$	0	$-\sqrt{\frac{3}{14}}$
Y_3^{-3} $f_{y(3x^2-y^2)}$	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{14}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_3^{-2} f_{xyz}	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{7}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_3^{-1} f_{yz^2}	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{70}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{35}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_3^0 f_{z^3}	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{70}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{70}}$	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_3^1 f_{xz^2}	0	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{35}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{70}}$	0	0	0	0	0	0	0
Y_3^2 $f_{z(x^2-y^2)}$	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{7}}$	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_3^3 $f_{x(x^2-3y^2)}$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{14}}$	0	0	0	0	0	0	0

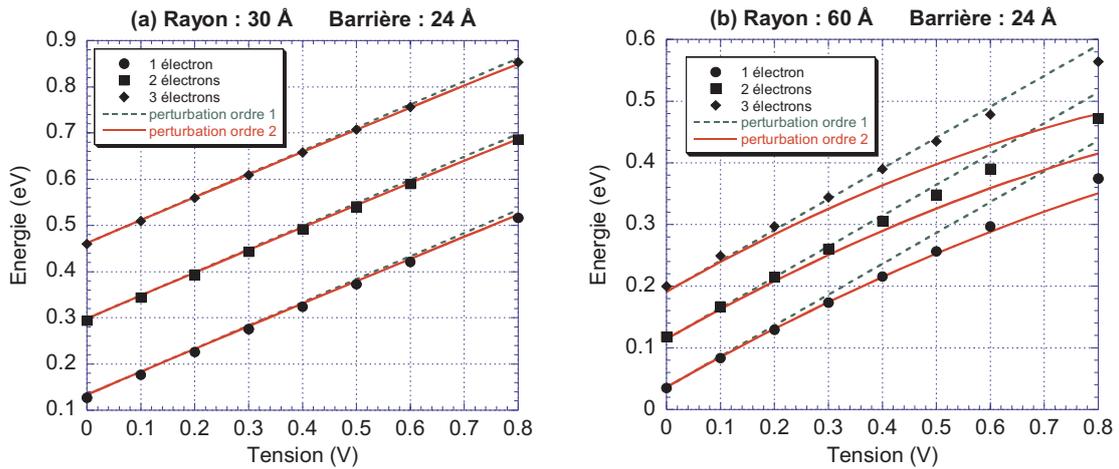


FIG. 6.16. Niveaux d'énergie de l'état fondamental de boîtes quantiques sphériques, de 30 Å et 60 Å de rayon, en fonction de la tension appliquée, du nombre d'électrons confinés et pour une largeur de barrière d'oxyde de 24 Å. Une comparaison est effectuée entre les niveaux d'énergie issus de la résolution 3D des équations de Poisson et de Schrödinger (symboles) et ceux issus de la théorie des perturbations au premier et deuxième ordre (traits pleins et en pointillés).

même état quantique. Nous trouvons ainsi que le terme d'ordre trois de la perturbation se simplifie en

$$\sum_{k \neq 0} [\langle \Phi_k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_k \rangle - \langle \Phi_0 | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_0 \rangle] \frac{|\langle \Phi_k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_0 \rangle|^2}{(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_k)^2}. \quad (6.24)$$

Enfin, comme $\langle \Phi_k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_k \rangle = \langle \Phi_0 | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_0 \rangle = -B\bar{e}\Delta V - \bar{e}V_0$, puisque le terme angulaire de l'intégrale est nul (les orbitales rentrant en jeu dans l'intégrale étant identiques), nous arrivons à la conclusion que le terme d'ordre trois du développement de l'énergie, dans le cadre de la théorie des perturbations, est nul.

II-C Résultats

Pour deux boîtes quantiques sphériques, de 30 Å et 60 Å de rayon, l'énergie corrigée par la méthode des perturbations est présentée en figure 6.16, en fonction de la tension appliquée et du nombre d'électrons présents dans le nanocristal (la référence V_0 étant toujours prise à zéro). Nous comparons l'énergie calculée à l'aide de la théorie des perturbations au premier et deuxième ordre avec la résolution tridimensionnelle des équations de Poisson-Schrödinger, en employant le potentiel de polarisation issu de l'équation (6.3). Si l'accord est bon pour des boîtes quantiques de petite taille, et pour de faibles tensions appliquées, cette méthode n'est pas assez précise lorsqu'il s'agit de décrire des boîtes quantiques de taille plus conséquente. Dans de telles boîtes, l'influence de la tension ne peut plus être considérée comme une simple perturbation devant l'hamiltonien non polarisé \mathcal{H}_0 . Il nous faut, par conséquent, trouver une méthode plus rigoureuse qui permette de trouver des valeurs correctes, pour l'énergie et les fonctions d'onde d'une boîte quantique polarisée, et ce, quelles que soient sa taille et la tension appliquée.

III Décomposition sur la base des états propres de \mathcal{H}_0

III-A Principe

Une autre méthode, pour prendre en compte les effets du potentiel de polarisation, consiste à recourir à une technique très répandue en mécanique quantique : le développement de la fonction d'onde sur une base d'états judicieusement choisis. Une base naturelle, qui s'impose dans notre problème est la base des fonctions propres de l'hamiltonien de la boîte quantique non polarisée \mathcal{H}_0 .

Définissons par \mathcal{H}_{TOT} l'hamiltonien de la boîte quantique polarisée et décomposable de la manière suivante :

$$\mathcal{H}_{\text{TOT}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{pol}}, \quad (6.25)$$

où \mathcal{H}_{pol} est l'opérateur associé au potentiel de polarisation approché par sa forme analytique

$$\mathcal{H}_{\text{pol}} = -\bar{e}\Delta V(Ax + B) - \bar{e}V_0, \quad (6.26)$$

A et B étant toujours définis par l'équation (6.7).

En décomposant la fonction d'onde $|\Psi_n\rangle$, solution de l'équation de schrödinger

$$\mathcal{H}_{\text{TOT}} |\Psi_n\rangle = \mathcal{E}'_n |\Psi_n\rangle, \quad (6.27)$$

sur la base $\{\Phi_k\}$ des états propres de \mathcal{H}_0 d'énergie \mathcal{E}_k

$$|\Psi_n\rangle = \sum_j a_j^n |\Phi_j\rangle, \quad (6.28)$$

le calcul des niveaux d'énergie \mathcal{E}'_n passe par la diagonalisation de la matrice H_{TOT} , définie par

$$H_{\text{TOT}} = \left[\langle \Phi_i | \hat{H}_{\text{TOT}} | \Phi_j \rangle \right]_{ij}. \quad (6.29)$$

Car, en remplaçant $|\Psi_n\rangle$ par sa décomposition (Eq. (6.28)) dans l'équation de Schrödinger (6.27) et en projetant sur un état quelconque $\langle \Phi_i |$, nous sommes amenés à résoudre une équation matricielle aux valeurs propres

$$[H_{\text{TOT}}] \cdot [a^n] = ([H_0] + [H_{\text{pol}}]) \cdot [a^n] = \mathcal{E}'_n [a^n], \quad (6.30)$$

avec

$$H_0 = \left[\langle \Phi_i | \mathcal{H}_0 | \Phi_j \rangle \right]_{ij} \quad H_{\text{pol}} = \left[\langle \Phi_i | \mathcal{H}_{\text{pol}} | \Phi_j \rangle \right]_{ij}. \quad (6.31)$$

La détermination de la matrice H_0 ne pose aucun problème puisque, par définition, cette matrice est diagonale dans la base de ses états propres. Nous trouvons donc comme

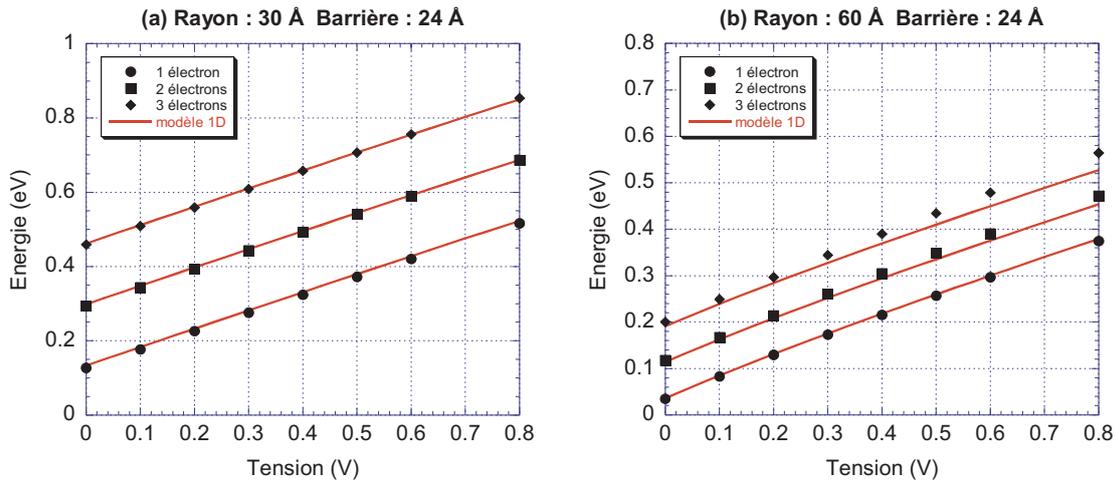


FIG. 6.17. Niveaux d'énergie de l'état fondamental de boîtes quantiques sphériques, de 30 Å et 60 Å de rayon, en fonction de la tension appliquée, du nombre d'électrons confinés et pour des largeurs de barrière d'oxyde de 24 Å. Une comparaison est effectuée entre les niveaux d'énergie, issus de la résolution 3D des équations de Poisson et de Schrödinger (symboles), et ceux issus du modèle 1D, associé à la décomposition de l'hamiltonien sur la base des fonctions propres de l'hamiltonien de la boîte non polarisée (trait plein).

III-B Résultats

Afin d'obtenir des résultats plus précis, la base des fonctions propres de la boîte non polarisée est étendue aux niveaux $3p$ et $4f$. En fait, cette extension n'est utile que pour la détermination des fonctions d'onde, celle des niveaux d'énergie ne nécessitant qu'une base $1s, 2s, 2p, 3d$.

Les valeurs des niveaux d'énergie de l'état fondamental de la boîte quantique polarisée sont présentées en figure 6.17 pour les mêmes types de boîtes que celles de la figure 6.16. Nous y comparons les résultats obtenus par une résolution tridimensionnelle des équations de Poisson et de Schrödinger (utilisant le potentiel de polarisation de l'équation (6.3)), et le « modèle 1D étendu », basé sur la décomposition de la fonction d'onde sur les états propres de l'hamiltonien de la boîte non polarisée.

Nous pouvons en conclure que le modèle 1D étendu offre de très bons résultats, quant à la valeur des niveaux d'énergie, et ce, quelle que soit la taille de la boîte quantique considérée. Son efficacité en termes de temps de calcul (résultats quasi-immédiats contre une journée pour l'ensemble des données 3D tracées en figure 6.17) en fait donc un élément de choix dans l'optique de simuler un composant à blocage de Coulomb comportant un grand nombre de boîtes quantiques différentes.

En outre, ce modèle ne se contente pas d'offrir les niveaux d'énergie avec une bonne précision, il est aussi capable de fournir les fonctions d'onde. En effet, en figures 6.18 et 6.19, sont représentées les coupes, suivant le plan $z = 0$, de la densité électronique calculée à l'aide du modèle 1D étendu, pour des boîtes quantiques de 30 Å et 60 Å de rayon, contenant un électron et pour différentes tensions de polarisation appliquées. Ces coupes sont à comparer avec celles des figures. 6.5 et 6.6 : les résultats sont quasi-identiques. Une comparaison plus quantitative est présentée en figure 6.20 où une coupe de cette même

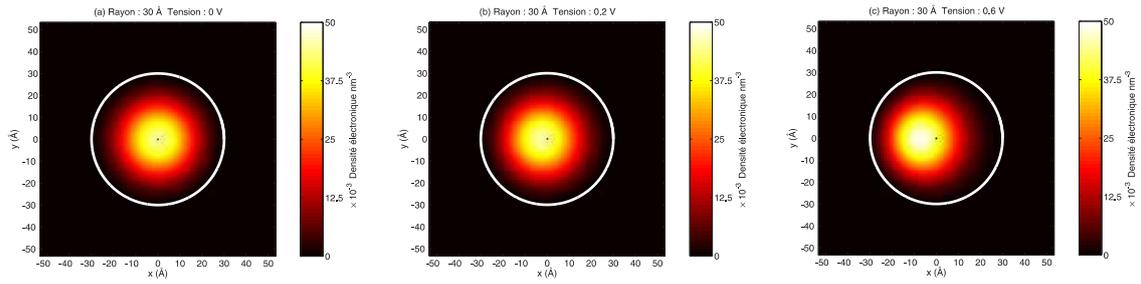


FIG. 6.18. Coupe de la densité électronique suivant le plan $z = 0$ pour une boîte quantique sphérique, de 30 Å de rayon, contenant un électron à différentes tensions de polarisation.

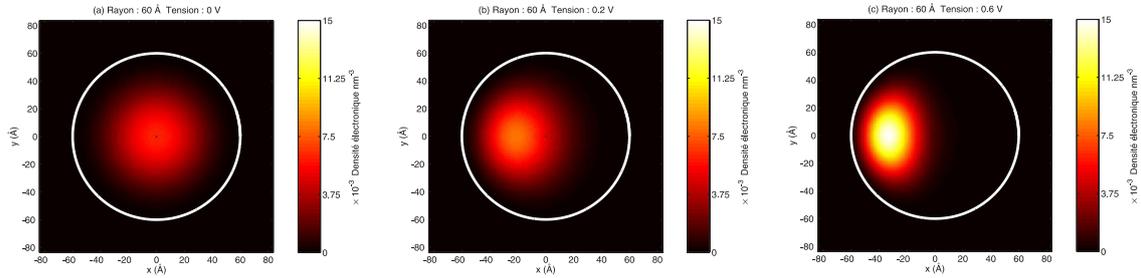


FIG. 6.19. Coupe de la densité électronique suivant le plan $z = 0$ pour une boîte quantique sphérique, de 60 Å de rayon, contenant un électron à différentes tensions de polarisation.

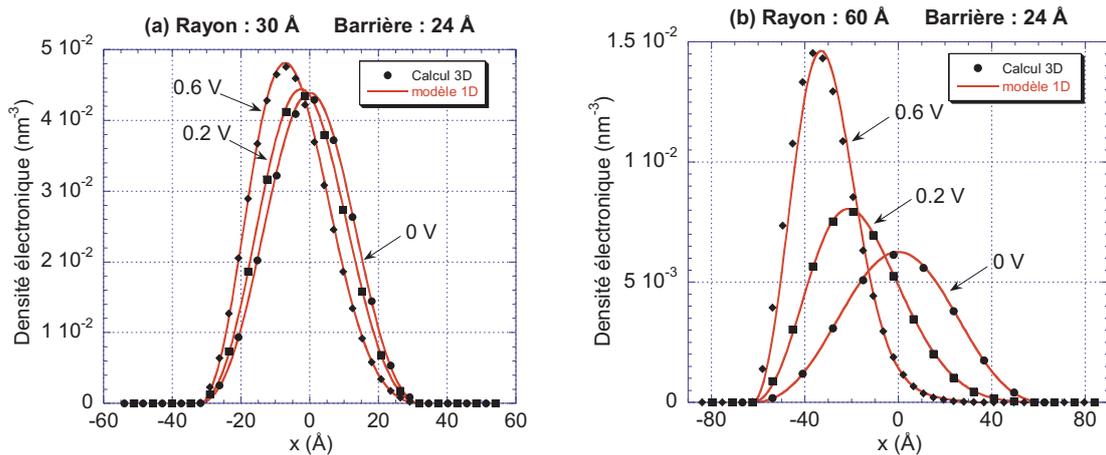


FIG. 6.20. Profil de densité électronique le long de l'axe x en $z = 0$ et $y = 0$ pour des boîtes quantiques sphériques, de 30 Å (a) et 60 Å (b) de rayon, contenant un électron. La largeur de la barrière d'oxyde est de 24 Å. Les résultats issus du calcul numérique 3D du potentiel de polarisation (symboles) et ceux du modèle 1D étendu (trait plein) sont comparés.

densité électronique suivant les plans $y = 0$ et $z = 0$ est tracée. La densité électronique et, par voie de conséquence, la fonction d'onde calculées *via* le modèle 1D étendu s'accordent donc de façon excellente avec le calcul exact, issu de la résolution explicite des équations tridimensionnelles de Schrödinger et de Poisson.

IV Conclusion et application

IV-A Application : nombre maximum d'électrons stockés dans un point quantique

La détermination des niveaux d'énergie des boîtes quantiques polarisées nous permet, dans un premier temps, d'évaluer le nombre maximum d'électrons stockés à 0 K en fonction de la tension appliquée. En effet, celui-ci correspond tout simplement au nombre d'électrons pour lequel l'énergie $E(N)$ du niveau fondamental est maximale, tout en restant toujours inférieure au niveau de Fermi de l'électrode de droite (cf. Fig. 6.7). En d'autres termes, le nombre d'électrons maximum N , pouvant être stockés dans la boîte quantique à 0 K, est donné par la relation

$$E_{F_{\text{gauche}}} \leq E(N) \leq E_{F_{\text{droite}}} \text{ et } E(N+1) > E_{F_{\text{droite}}}. \quad (6.37)$$

Un exemple du nombre maximum d'électrons stockés dans une boîte quantique sphérique, de 60 Å de rayon, est présenté en figure 6.21. Sur cette courbe, la référence des potentiels est prise en bas de la bande de conduction du silicium et les électrodes en x_0 et x_1 sont en aluminium dont le travail de sortie est de 4.1 eV. Il apparaît alors que ce nombre

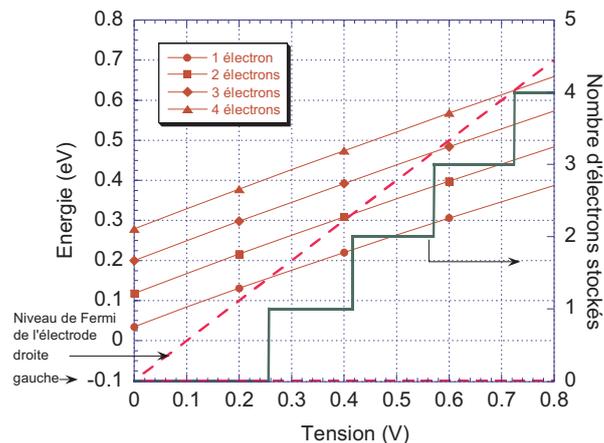


FIG. 6.21. Énergie du niveau fondamental d'une boîte quantique sphérique, de rayon 60 Å, contenant 1, 2, 3 ou 4 électrons et entourée de barrières d'oxyde, de 24 Å d'épaisseur, en fonction de la tension appliquée aux bornes de deux électrodes en aluminium. Le nombre maximum d'électrons, qu'il est possible de stocker dans la boîte à 0 K, est représenté ainsi que le niveau de Fermi des deux électrodes (traits pointillés). La référence des énergies est prise à zéro, en bas de bande de conduction du silicium.

est relativement faible : dans le cas présent, seuls quatre électrons arrivent à être confinés, dans une boîte relativement grosse et pour une tension appliquée de 0.8 V. Ce constat est cohérent avec les simulations déjà réalisées sur des dispositifs similaires [96, 101]. Outre l'information sur le nombre maximum d'électrons qu'il est possible de stocker à 0 K, ce graphique nous offre aussi l'opportunité de connaître la valeur des différents paliers de Coulomb pour lesquels un nouvel électron peut transiter à travers le dispositif.

IV-B Conclusion

Si la puissance des stations de travail ne cesse d'augmenter, la simulation tridimensionnelle de dispositifs complexes contenant de nombreuses boîtes quantiques, différentes les unes des autres, de par leur taille ou leur forme, semble encore hors de portée. Il est donc de première importance de développer des outils capables de décrire aussi finement que possible des nanocristaux polarisés tant en termes de niveaux d'énergie que de fonctions d'onde, dans des temps de calcul raisonnables. Le modèle 1D étendu, présenté ici, allie ces deux propriétés et tiendra, en conséquence, une place de choix dans la réalisation d'un simulateur de composants à blocage de Coulomb sur semi-conducteur.

Avant d'étudier la dynamique des électrons dans un système à blocage de Coulomb, ce qui représenterait la continuité logique de ce chapitre, nous allons nous intéresser à une approximation sous-jacente et inhérente à l'ensemble des modèles développés jusqu'à présent : l'approximation de la masse effective.

- Est-elle toujours valable pour des boîtes quantiques aussi petites ?
- Que dire de la dégénérescence des six vallées du silicium ?

Voilà un petit aperçu des questions auxquelles nous allons tâcher de répondre dans le chapitre suivant...

Chapitre 7

e l'approximation de la masse effective

I Introduction

DANS les chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à la structure électronique de boîtes quantiques en silicium (et plus généralement semi-conductrices) dans l'approximation de la fonction enveloppe et de la masse effective. Toutefois, on peut s'interroger sur la validité d'une telle approximation, dans le cas de nanocristaux de quelques nanomètres de dimension, où la notion de structure de bandes devrait s'évanouir. Une manière d'appréhender ce problème consiste à traiter le nanocristal, à l'échelle atomique, à partir de méthodes du type pseudopotentiel [113] ou liaisons fortes [107, 108, 110].

Le présent chapitre repose sur une comparaison des résultats précédemment établis, dans le cadre de l'approximation de la masse effective, avec une description « moléculaire » des nanocristaux. Cette description, qui s'appuie sur la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (CLOA), devrait nous apporter, au prix de calculs plus complexes, une image plus fine des phénomènes physiques ayant lieu à de telles échelles.

Le détermination des niveaux énergétiques, par la méthode CLOA, s'articule autour de paramètres représentant l'interaction entre les orbitales des atomes constituant le nanocristal. Le choix de ces paramètres devient donc crucial dans l'optique de notre étude. À cette fin, nous allons utiliser ceux rentrant en jeu dans le calcul de la structure de bandes du silicium par la méthode des liaisons fortes — le pendant de la méthode CLOA pour les solides cristallins.

La première section de ce chapitre abordera, par conséquent, la théorie des bandes, appliquée au silicium dans le cadre de la méthode des liaisons fortes. La seconde section portera plus précisément sur l'application de la méthode CLOA au cas des nanocristaux de Silicium, tandis que, dans la troisième section, nous confronterons les résultats, ainsi obtenus, avec des calculs issus de l'approximation de la masse effective afin d'en évaluer les limites. Enfin, dans la dernière section, nous nous intéresserons plus particulièrement à la notion de tenseur de masse effective et à la validité de son approximation par une masse effective moyenne isotrope.

II Théorie des bandes par la méthode des liaisons fortes

II-A Principe général de la méthode

Dans le modèle des liaisons fortes, appliqué aux molécules, les électrons sont supposés fortement liés au noyau atomique, comme dans le cas des atomes. Ainsi, quand deux atomes se rapprochent suffisamment l'un de l'autre, leurs orbitales atomiques se recouvrent pour former une liaison chimique. Le cœur de la méthode CLOA, telle qu'on l'utilise pour les molécules, repose alors sur le développement de la fonction d'onde globale du nuage électronique en une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

Ce principe de développement de la fonction d'onde reste identique quand il est appliqué aux solides cristallins. En tirant parti des différentes symétries du cristal, la méthode CLOA offre l'opportunité de calculer la structure de bandes d'un solide à l'aide d'un nombre restreint de paramètres (dits de recouvrement) et représentant, grossièrement, l'interaction s'exerçant entre deux atomes voisins du réseau cristallin. Le nombre d'orbitales à considérer dans le développement, ainsi que le choix des paramètres de recouvrement, tiennent alors un rôle crucial dans la précision des résultats obtenus par cette méthode.

L'atome de silicium est constitué de 14 électrons et sa structure électronique se décompose de la manière suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Il semble donc, de prime abord, que pour étudier les électrons de valence, il suffise de traiter les interactions entre les orbitales s et p des atomes plus proches voisins dans le cristal. Hélas, une telle approche ne permet pas d'obtenir une structure de bandes suffisamment fine ; en particulier, on ne retrouve pas le minimum de la bande de conduction en vallée Δ . Afin de pallier ce problème, P. VOGL, HAROLD P. HJALMARSON et JOHN D. DOW [112] ont inclus une orbitale supplémentaire s^* qui permet de créer un niveau vide antiliant supplémentaire. Toutefois, ce modèle présente encore quelques lacunes. Une autre manière de procéder consiste à prendre en compte les interactions entre un atome et ses deuxièmes (voire troisièmes,...) plus plus proches voisins [107, 108].

Pour notre part, nous nous sommes tournés vers un modèle du type sp^3d^5 incluant les orbitales d et ne tenant compte que des interactions entre atomes plus proches voisins. Dans un souci de clarté de l'exposé, nous limiterons, cependant, les explications au cas d'un modèle ne faisant intervenir que les orbitales s et p .

II-B Paramètres de recouvrement

II-B.1 Deux atomes ayant un axe de référence commun

Soient A et B deux atomes de silicium. L'interaction entre deux orbitales atomiques a pour conséquence la création de deux nouveaux niveaux d'énergie (cf. Fig. 7.1) :

- l'un associé à une orbitale liante (symétrique), d'énergie plus faible que les niveaux atomiques initiaux,
- l'autre associé à une orbitale antiliante (antisymétrique) d'énergie plus élevée.

Lors de l'étude de deux atomes, on peut toujours s'arranger pour que leur repère associé ait un axe commun z (cf. Fig. 7.2a), et ce, afin de simplifier le calcul des coefficients d'interaction. On retrouve alors les différents cas de recouvrement, présentés en figure 7.3.

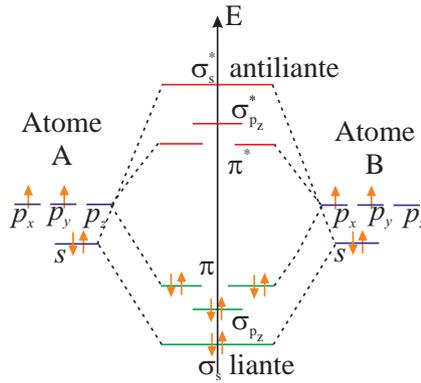


FIG. 7.1. Diagrammes énergétiques du recouvrement des orbitales s et p de deux atomes A et B de silicium [131].

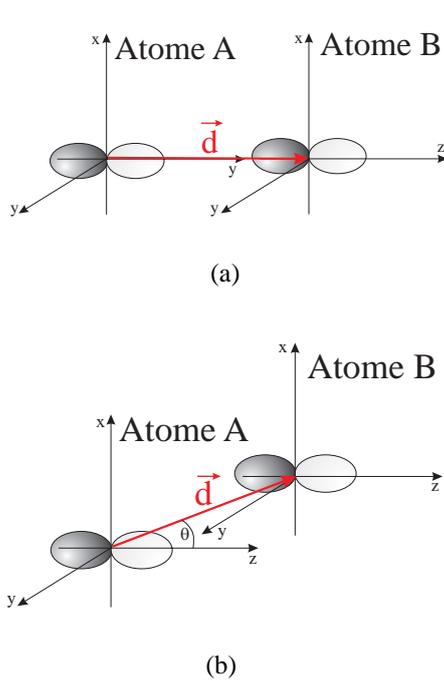


FIG. 7.2. (a) Un choix de repères judicieux dans le cas où l'on n'étudie que deux atomes. (b) Dans le cas d'un solide, les repères ne peuvent plus avoir d'axe en commun.

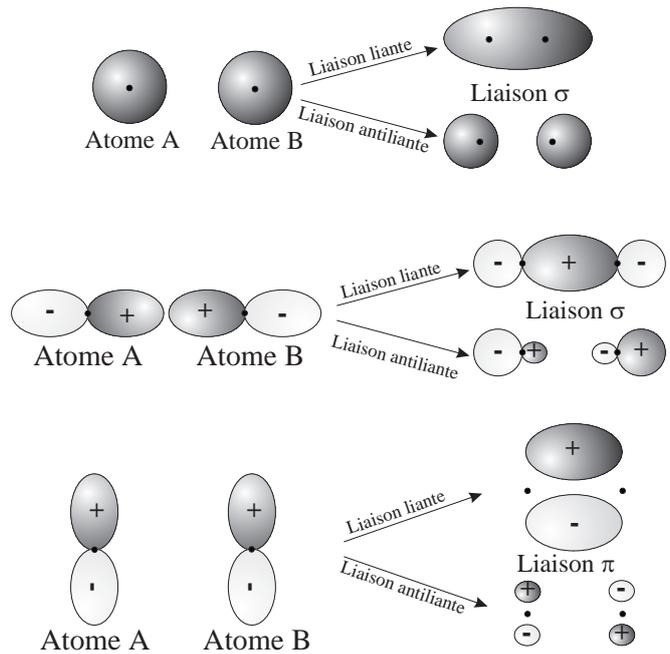


FIG. 7.3. Orbitales moléculaires et liaisons chimiques issues du recouvrement de deux orbitales atomiques.

L'état $|\Psi\rangle$ du système ainsi défini est régi par l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \Rightarrow \langle\Psi|\mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B|\Psi\rangle = E\langle\Psi|\Psi\rangle. \quad (7.1)$$

De façon générale, il est toujours possible de décomposer $|\Psi\rangle$ sur une base de fonction $|\varphi_n\rangle$

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle. \quad (7.2)$$

Dans le modèle CLOA les fonctions de base $|\varphi_n\rangle$ correspondent aux orbitales atomiques des atomes A et B (*i.e.* la base orthonormale formée par l'ensemble s_A, s_B, p_{x_A}, \dots)

$$|\Psi\rangle = c_1 |s_A\rangle + c_2 |p_{x_A}\rangle + c_3 |p_{y_A}\rangle + c_4 |p_{z_A}\rangle + c_5 |s_B\rangle + c_6 |p_{x_B}\rangle + \dots \quad (7.3)$$

En injectant cette décomposition dans l'équation de Schrödinger (7.1) nous sommes alors amenés à calculer des termes du type

$$\begin{aligned} &\langle s_A | \mathcal{H} | s_A \rangle, \quad \langle p_{x_A} | \mathcal{H} | p_{x_A} \rangle, \dots \\ &\langle s_A | \mathcal{H} | s_B \rangle, \quad \langle s_A | \mathcal{H} | p_{x_B} \rangle, \dots \end{aligned} \quad (7.4)$$

qui représentent les paramètres d'interaction du modèle des liaisons fortes. Dans un souci de légèreté d'écriture, nous notons ces termes

$$\begin{aligned} \langle s_A | \mathcal{H} | s_B \rangle &= V_{ss} & \langle s_A | \mathcal{H} | p_{x_B} \rangle &= V_{sp\sigma} \\ \langle s_A | \mathcal{H} | p_{y_B} \rangle &= V_{sp\sigma} & \langle s_A | \mathcal{H} | p_{z_B} \rangle &= V_{sp\sigma} \\ \langle p_{x_A} | \mathcal{H} | p_{x_B} \rangle &= V_{pp\pi} & \langle p_{y_A} | \mathcal{H} | p_{y_B} \rangle &= V_{pp\pi} \\ \langle p_{z_A} | \mathcal{H} | p_{z_B} \rangle &= V_{pp\sigma} \end{aligned} \quad (7.5)$$

où les paramètres $V_{pp\sigma}$ et $V_{pp\pi}$ sont respectivement associés aux liaisons σ et π des orbitales p . Les termes d'« auto-interaction » sont, quant à eux, notés :

$$\begin{aligned} \langle s_A | \mathcal{H} | s_A \rangle &= E_s \\ \langle p_A | \mathcal{H} | p_A \rangle &= E_p. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Sachant, de plus, que, par définition des orbitales atomiques :

$$\langle s_A | \mathcal{H} | p_A \rangle = 0. \quad (7.7)$$

II-B.2 Deux atomes n'ayant pas d'axe de référence commun

Dans le cas d'un solide cristallin comme le silicium, un atome quelconque subit les interactions des autres atomes du cristal. Dans un tel cas, nous ne pouvons plus construire des repères ayant un axe en commun. Nous avons alors, dans le cas le plus simple, des repères comme ceux tracés en figure 7.2b.

Les valeurs des termes d'interaction dans un tel système d'axe ($\langle s_A | \mathcal{H} | s_B \rangle, \langle s_A | \mathcal{H} | p_B \rangle, \dots$) peuvent alors être exprimées en fonction des termes $V_{ss}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}, \dots$ définis précédemment. Par exemple, nous pouvons écrire, avec les notations de la figure 7.2b [131] :

$$\langle p_{y_A} | \mathcal{H} | p_{y_B} \rangle = V_{pp\sigma} \cos^2(\theta) + V_{pp\pi} \sin^2(\theta). \quad (7.8)$$

Dans le cas général, si nous notons \vec{d} le vecteur reliant deux atomes du réseau

$$\vec{d} = d \begin{pmatrix} l \\ m \\ n \end{pmatrix} \quad \|\vec{d}\| = d, \quad (7.9)$$

le tableau 7.1 rassemble les relations liant les coefficients d'interaction aux paramètres définis à la section II-B.1.

TAB. 7.1. Coefficients d'interaction entre deux atomes dont les repères ne possèdent pas un axe commun.

Type	Interaction	Expression
<i>s-s</i>	V_{ss}	$V_{ss\sigma}$
<i>s-p</i>	$V_{sx} (V_{sp})$	$lV_{sp\sigma}$
<i>p-p</i>	V_{xx}	$l^2 V_{pp\sigma} + (1-l^2)V_{pp\pi}$
	V_{xy}	$lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$
	V_{xz}	$lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}$
<i>s-d</i>	V_{sxy}	$\sqrt{3}lmV_{sd\sigma}$
	$V_{sx^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2 - m^2)V_{sd\sigma}$
	$V_{s3z^2-r^2}$	$\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{sd\sigma}$
<i>p-d</i>	V_{xxy}	$\sqrt{3}l^2mV_{pd\sigma} + m(1-2l^2)V_{pd\pi}$
	V_{xyy}	$\sqrt{3}lmnV_{pd\sigma} - 2lmnV_{pd\pi}$
	V_{xzx}	$\sqrt{3}l^2nV_{pd\sigma} + n(1-2l^2)V_{pd\pi}$
	$V_{xx^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}l(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} + l(1-l^2 + m^2)V_{pd\pi}$
	$V_{yy^2-x^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}m(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} - m(1+l^2 - m^2)V_{pd\pi}$
	$V_{zx^2-y^2}$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}n(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} - n(l^2 - m^2)V_{pd\pi}$
	$V_{x3z^2-r^2}$	$l\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{pd\sigma} - \sqrt{3}ln^2V_{pd\pi}$
	$V_{y3z^2-r^2}$	$m\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{pd\sigma} - \sqrt{3}mn^2V_{pd\pi}$
	$V_{z3z^2-r^2}$	$n\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{pd\sigma} + \sqrt{3}n(l^2 + m^2)V_{pd\pi}$
	<i>d-d</i>	V_{xyxy}
V_{xyyz}		$3lm^2nV_{dd\sigma} + ln(1-4m^2)V_{dd\pi} + ln(m^2-1)V_{dd\delta}$
V_{xyzx}		$3l^2mnV_{dd\sigma} + mn(1-4l^2)V_{dd\pi} + mn(l^2-1)V_{dd\delta}$
$V_{xyx^2-y^2}$		$\frac{3}{2}lm(l^2 - m^2)V_{dd\sigma} + 2lm(m^2 - l^2)V_{dd\pi} + \frac{1}{2}lm(l^2 - m^2)V_{dd\delta}$
$V_{yxx^2-y^2}$		$\frac{3}{2}mn(l^2 - m^2)V_{dd\sigma} - mn\left[1 + 2(l^2 - m^2)\right]V_{dd\pi} + mn\left[1 + \frac{1}{2}lm(l^2 - m^2)\right]V_{dd\delta}$
$V_{zxx^2-y^2}$		$\frac{3}{2}nl(l^2 - m^2)V_{dd\sigma} + nl\left[1 - 2(l^2 - m^2)\right]V_{dd\pi} - nl\left[1 - \frac{1}{2}lm(l^2 - m^2)\right]V_{dd\delta}$
$V_{xy3z^2-r^2}$		$\sqrt{3}lm\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{dd\sigma} - 2\sqrt{3}lmn^2V_{dd\pi} + \frac{1}{2}\sqrt{3}lm(1+n^2)V_{dd\delta}$
$V_{yz3z^2-r^2}$		$\sqrt{3}mn\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{dd\sigma} + \sqrt{3}mn(l^2 + m^2 - n^2)V_{dd\pi} - \frac{1}{2}\sqrt{3}mn(l^2 + m^2)V_{dd\delta}$
$V_{zx3z^2-r^2}$		$\sqrt{3}ln\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{dd\sigma} + \sqrt{3}ln(l^2 + m^2 - n^2)V_{dd\pi} - \frac{1}{2}\sqrt{3}ln(l^2 + m^2)V_{dd\delta}$
$V_{x^2-y^2x^2-y^2}$		$\frac{3}{4}(l^2 - m^2)^2V_{dd\sigma} + \left[l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2\right]V_{dd\pi} + \left[n^2 + \frac{1}{4}(l^2 - m^2)^2\right]V_{dd\delta}$
$V_{x^2-y^23z^2-r^2}$		$\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2 - m^2)\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{dd\sigma} + \sqrt{3}n^2(m^2 - l^2)V_{dd\pi} + \frac{1}{4}\sqrt{3}(1+n^2)(l^2 - m^2)V_{dd\delta}$
$V_{3z^2-r^23z^2-r^2}$		$\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]^2V_{dd\sigma} + 3n^2(l^2 + m^2)V_{dd\pi} + \frac{3}{4}\sqrt{3}(l^2 + m^2)^2V_{dd\delta}$

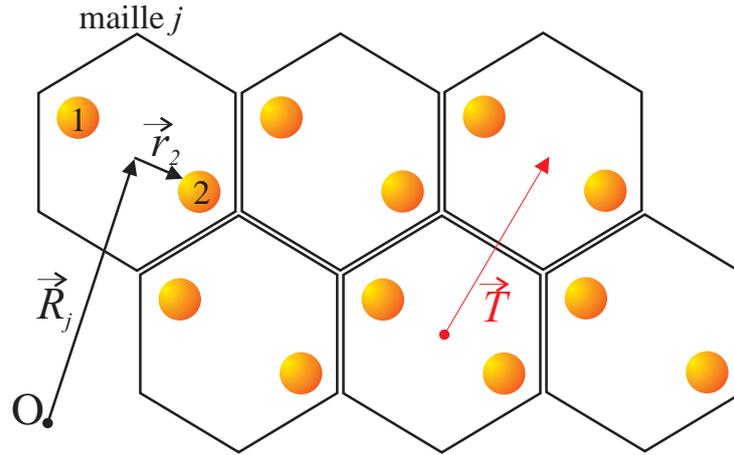


FIG. 7.4. Notations utilisées pour le repérage des atomes dans le cristal.

II-C Application au calcul de la structure de bande

II-C.1 Introduction et notation

Si nous voulons appliquer la méthode des liaisons fortes aux solides cristallins, il faut, auparavant, exploiter les symétries intrinsèques du cristal parfait et, notamment, de son invariance par translation. En effet, privés de ces informations, nous aurions à tenir compte de l'influence de la totalité des atomes constituant le cristal (*i.e.* une infinité), ce qui est impossible en pratique. Dans le cas des boîtes quantiques, qui ne sont pas invariantes par translation, nous devons toutefois étudier les interactions subies par chacun des atomes du nanocristal.

Prenons alors un atome de silicium, seul dans l'espace, décrit par l'hamiltonien \mathcal{H}_0 . Soient $\varphi_m(\vec{r})$ les fonctions propres, d'énergie \mathcal{E}_m , de cet hamiltonien (*i.e.* les orbitales atomiques)

$$\mathcal{H}_0\varphi_m(\vec{r}) = \mathcal{E}_m\varphi_m(\vec{r}). \quad (7.10)$$

Pour les électrons de valence du silicium, on a, par exemple, $\varphi_m = 3s, 3p_x, 3p_y, \dots$ À un atome placé en $\vec{r} = \vec{r}_0$ correspond ainsi la fonction d'onde $\varphi_m(\vec{r} - \vec{r}_0)$.

Nous construisons, ensuite, le réseau cristallin du silicium en plaçant les atomes aux différents nœuds du réseau, une maille élémentaire j étant repérée par le vecteur \vec{R}_j (cf. Fig. 7.4). Le silicium cristallisant dans une structure de type diamant, il existe deux atomes par maille élémentaire ; ces atomes sont repérés à l'intérieur d'une maille par le vecteur \vec{r}_l ($l = 1$ ou $l = 2$). Un atome a quelconque, $l^{\text{ième}}$ atome de la $j^{\text{ième}}$ cellule du réseau, est donc positionné en (cf. Fig. 7.4)

$$\vec{\mathcal{R}}_a = \vec{R}_j + \vec{r}_l. \quad (7.11)$$

Avec ces notations, tout vecteur \vec{T} laissant invariant le réseau cristallin s'écrit :

$$\vec{T} = \vec{R}_j - \vec{R}_{j'}. \quad (7.12)$$

II-C.2 Méthode CLOA

Employons la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques afin d'étudier, comme on le ferait dans une molécule, la fonction d'onde $|\Psi^n\rangle$ des électrons dans le

crystal de silicium, dont l'hamiltonien global est noté \mathcal{H}

$$|\Psi^n\rangle = \sum_m \sum_a \alpha_{ma}^n |\varphi_m(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_a)\rangle, \quad (7.13)$$

avec, bien entendu,

$$\mathcal{H}|\Psi^n\rangle = E^n |\Psi^n\rangle. \quad (7.14)$$

La somme sur l'indice a indique que l'ensemble des atomes du cristal participe au développement de la fonction d'onde tandis que la somme, sur l'indice m , représente l'influence de chacune des orbitales d'un atome particulier. En injectant la décomposition (7.13) dans l'équation de Schrödinger (7.14) et en projetant sur $\langle\varphi_{m'}(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_{a'})|$, nous obtenons

$$\sum_m \sum_a \alpha_{ma}^n \langle\varphi_{m'}(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_{a'})|\mathcal{H}|\varphi_m(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_a)\rangle = E^n \sum_m \sum_a \alpha_{ma}^n \langle\varphi_{m'}(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_{a'})|\varphi_m(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_a)\rangle. \quad (7.15)$$

Nous supposons alors remplie la condition d'orthonormalisation

$$\langle\varphi_{m'}(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_{a'})|\varphi_m(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_a)\rangle = \delta_{mm'}\delta_{aa'}. \quad (7.16)$$

À cela, deux explications sont envisageables :

- soit on suppose que le recouvrement entre les orbitales de deux atomes différents du réseau est faible (les distances entre atomes étant relativement importantes dans le réseau cristallin), de sorte que le produit scalaire entre ces deux orbitales soit quasi-nul (le caractère orthonormal de l'ensemble $\{\varphi_m(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_a)\}_m$ assurant le terme en $\delta_{mm'}$);
- soit (et c'est l'explication la plus rigoureuse) on décide, non pas de prendre directement comme fonctions de base les orbitales atomiques φ_m mais les orbitales de PER-OLOV LÖWDIN [106], combinaisons linéaires des φ_m , remplissant la condition d'orthonormalisation (7.16) tout en conservant les propriétés de symétrie des orbitales atomiques classiques.

Sous la condition d'orthonormalisation (7.16), l'équation de Schrödinger (7.14) se simplifie alors et il nous reste à résoudre le système :

$$\forall(m', a') \in [1, M]_{\mathbb{N}} \times [1, N_a]_{\mathbb{N}} \quad \sum_m \sum_a \alpha_{ma}^n \langle\varphi_{m'}(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_{a'})|\mathcal{H}|\varphi_m(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_a)\rangle = E^n \alpha_{m'a'}^n, \quad (7.17)$$

où M et N_a correspondent respectivement au nombre d'orbitales employées et au nombre d'atomes dans le cristal.

Nous sommes, à présent, face à un problème aux valeurs propres et nous devons déterminer l'ensemble des éléments propres $\{E^n\}_n$ et α_{ma}^n de la matrice $(M.N_a) \times (M.N_a)$

combinaisons linéaires) ces fonctions de base afin qu'elles remplissent, elles-mêmes, la condition de Bloch.

Prenons alors comme base, pour la méthode CLOA, les fonctions $\Phi_{ml}^{\vec{k}}$ telles que

$$\Phi_{ml}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j + \vec{r}_l)} \varphi_m(\vec{r} - (\vec{R}_j + \vec{r}_l)), \quad (7.22)$$

où N représente le nombre de cellules élémentaires du cristal. On démontre aisément, à l'aide d'un réindiquage dans la somme, que pour tout vecteur $\vec{T} = \vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu$ laissant invariant le réseau par translation, les fonctions $\Phi_{ml}^{\vec{k}}$ sont des fonctions satisfaisant au théorème de Bloch *i.e.* $\Phi_{ml}^{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \Phi_{ml}^{\vec{k}}(\vec{r})$. De cette manière, en prenant pour fonction d'onde globale $|\Psi^n\rangle$ une combinaison linéaire des fonctions $\Phi_{ml}^{\vec{k}}$ précédentes, la propriété (7.21) est vérifiée. Signalons, en outre, que si les fonctions originales $\varphi_m[\vec{r} - (\vec{R}_j + \vec{r}_l)]$ forment une base orthonormale, alors on montre facilement que les fonctions $|\Phi_{ml}^{\vec{k}}\rangle$ forment aussi une base orthonormale

$$\langle \Phi_{ml}^{\vec{k}} | \Phi_{m'l'}^{\vec{k}} \rangle = \delta_{mm'} \delta_{ll'}. \quad (7.23)$$

Le même type de calcul que précédemment avec les fonctions de base $\Phi_{ml}^{\vec{k}}$ nous amène, cette fois, à résoudre le système :

$$\forall (m', l') \in [1, M]_{\mathbb{N}} \times [1, L]_{\mathbb{N}} \quad \sum_m \sum_l \alpha_{ml}^{n\vec{k}} \langle \Phi_{m'l'}^{n\vec{k}}(\vec{r}) | \mathcal{H} | \Phi_{ml}^{n\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = E^{n\vec{k}} \alpha_{m'l'}^{n\vec{k}}, \quad (7.24)$$

avec L le nombre d'atomes par maille élémentaire. Dans le cas du silicium, semi-conducteur de type diamant avec deux atomes par maille, nous n'avons plus qu'à diagonaliser une matrice $2M \times 2M$; soit un gain substantiel par rapport au cas où nous n'avions pas tenu compte de l'invariance par translation. Par exemple, dans le cas où l'on choisit une base de quatre orbitales atomiques $3s \ 3p_x \ 3p_y \ 3p_z$, nous devons rechercher les valeurs propres de la matrice 8×8 suivante (l'indice sous le type de l'orbitale correspondant à la valeur de l) :

$$H = \begin{bmatrix} s_1 & s_2 & p_{x_1} & p_{y_1} & p_{z_1} & p_{x_2} & p_{y_2} & p_{z_2} \\ & & \vdots & & & & & \\ & & \vdots & & & & & \\ & & \vdots & & & & & \\ & & \vdots & & & & & \\ & & \vdots & & & & & \\ & & & h_{p_{y_1} p_{x_2}} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ & & & & & & & \end{bmatrix} \begin{matrix} s_1 \\ s_2 \\ p_{x_2} \\ p_{y_2} \\ p_{z_1} \\ p_{x_2} \\ p_{y_2} \\ p_{z_2} \end{matrix} \quad (7.25)$$

avec

$$h_{p_{y_1} p_{x_2}} = \langle \Phi_{p_y l=1}^{\vec{k}}(\vec{r}) | \mathcal{H} | \Phi_{p_x l=2}^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle. \quad (7.26)$$

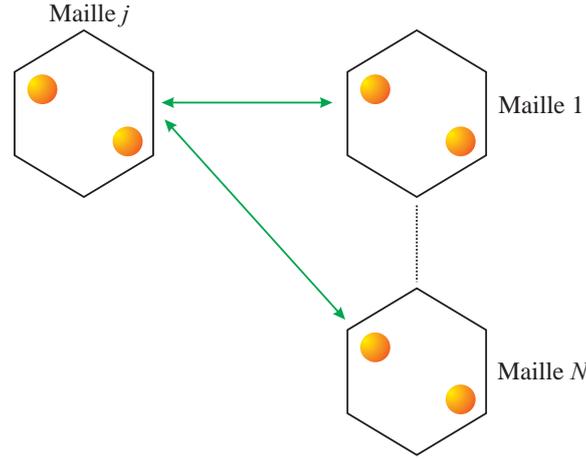


FIG. 7.5. Illustration de la simplification de la somme considérée à l'équation (7.27).

II-C.4 Approximation des interactions entre plus proches voisins

Si nous avons déjà réussi à réduire considérablement le problème initial, en employant des fonctions de base remplissant la condition de Bloch (les matrices à diagonaliser passant d'une taille $(N_a \cdot M) \times (N_a \cdot M)$ à une taille plus raisonnable de $(2M) \times (2M)$), nous allons voir que la matrice finale peut encore se simplifier et s'écrire à l'aide des différents paramètres V_{ss} , V_{ps} ,... de la section II-B.1.

En développant un élément quelconque de la matrice (7.25), nous obtenons

$$\begin{aligned} h_{m_l/m'_l} &= \left\langle \Phi_{m'_l}^{\vec{k}} \left| \mathcal{H} \right| \Phi_{m_l}^{\vec{k}} \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_j \sum_{j'} e^{i\vec{k} \cdot [(\vec{R}_j + \vec{r}_l) - (\vec{R}_{j'} + \vec{r}_{l'})]} \left\langle \varphi_{m'} \left(\vec{r} - (\vec{R}_{j'} + \vec{r}_{l'}) \right) \left| \mathcal{H} \right| \varphi_m \left(\vec{r} - (\vec{R}_j + \vec{r}_l) \right) \right\rangle \end{aligned} \quad (7.27)$$

La somme sur j' représente la somme des interactions entre la maille n° j et les autres mailles du réseau, l'indice j variant de 1 à N (cf. Fig. 7.5).

Compte tenu de l'invariance par translation du réseau, la somme des interactions subies par une maille j et l'ensemble des autres mailles du réseau ne dépend pas de la maille j choisie au départ. Il en résulte que la double somme de l'équation précédente comptabilise, en fait, N fois la même somme d'interactions entre une maille j quelconque (par exemple la première où $\vec{R}_j = \vec{R}_1$) et les autres mailles du réseau (Fig. 7.5). Cette double somme se simplifie alors en :

$$h_{m_l/m'_l} = \sum_{j'} e^{i\vec{k} \cdot [(\vec{R}_1 + \vec{r}_l) - (\vec{R}_{j'} + \vec{r}_{l'})]} \left\langle \varphi_{m'} \left(\vec{r} - (\vec{R}_{j'} + \vec{r}_{l'}) \right) \left| \mathcal{H} \right| \varphi_m \left(\vec{r} - (\vec{R}_1 + \vec{r}_l) \right) \right\rangle \quad (7.28)$$

Nous supposons alors que les seules interactions non nulles, intervenant dans cette somme, ont lieu entre atomes plus proches voisins. Dans son réseau de type diamant, un atome de silicium ne possède que quatre plus proches voisins ; la somme de l'équation (7.28) se réduit donc à quatre termes. Notons alors \vec{d}_1 , \vec{d}_2 , \vec{d}_3 , \vec{d}_4 les vecteurs reliant un atome de silicium à ses plus proches voisins

$$\vec{d}_1 = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{d}_2 = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \vec{d}_3 = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \vec{d}_4 = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (7.29)$$

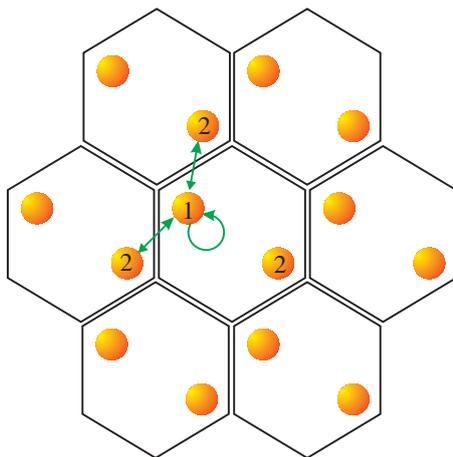


FIG. 7.6. Représentation schématique de l'approximation de l'interaction entre plus proches voisins : si, théoriquement, l'atome n° 1 de la maille centrale subit les interactions de l'ensemble des autres atomes du réseau, nous supposons que les seules interactions non négligeables ont lieu entre ses plus proches voisins (ici les atomes n° 2 des mailles voisines).

où a est le paramètre de maille du réseau.

Prenons, comme exemple, le cas de l'interaction entre deux orbitales s de deux atomes, l'un pour lequel $l = 1$ et un l'autre pour lequel $l' = 2$; compte tenu de la symétrie sphérique des orbitales s , de ce que nous avons vu au paragraphe II-B.1 et du tableau 7.1

$$\langle S_1(\vec{r}) | \mathcal{H} | S_2(\vec{r} - \vec{d}_n) \rangle = V_{ss\sigma} \quad \text{pour } \vec{d} = \vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3, \vec{d}_4, \quad (7.30)$$

de sorte que

$$h_{s_1/s_2} = \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_3} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_4} \right) V_{ss\sigma}. \quad (7.31)$$

Ainsi, en posant $g_0 = (e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_3} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}_4}) / 4$ et $V_{ss} = 4V_{ss\sigma}$ nous obtenons :

$$h_{s_1/s_2} = g_0 V_{ss}. \quad (7.32)$$

En réitérant ce type de calcul pour chacun des éléments de la matrice (7.25), nous aboutissons, dans le cas d'une base sp^3 [131] :

$$H = \begin{bmatrix} E_s & V_{ss}g_0 & 0 & 0 & 0 & V_{sp}g_1 & V_{sp}g_2 & V_{sp}g_3 \\ V_{ss}g_0^* & E_s & -V_{sp}g_1^* & -V_{sp}g_2^* & -V_{sp}g_3^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -V_{sp}g_1 & E_p & 0 & 0 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_3 & V_{xy}g_2 \\ 0 & -V_{sp}g_2 & 0 & E_p & 0 & V_{xy}g_3 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_1 \\ 0 & -V_{sp}g_3 & 0 & 0 & E_p & V_{xy}g_2 & V_{xy}g_1 & V_{xx}g_0 \\ V_{sp}g_1^* & 0 & V_{xx}g_0^* & V_{xy}g_3^* & V_{xy}g_2^* & E_p & 0 & 0 \\ V_{sp}g_2^* & 0 & V_{xy}g_3^* & V_{xx}g_0^* & V_{xy}g_1^* & 0 & E_p & 0 \\ V_{sp}g_3^* & 0 & V_{xy}g_2^* & V_{xy}g_1^* & V_{xx}g_0^* & 0 & 0 & E_p \end{bmatrix}, \quad (7.33)$$

avec¹

$$\left\{ \begin{array}{l} g_0 = \frac{1}{4} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_4} \right) \\ g_1 = \frac{1}{4} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_4} \right) \\ g_2 = \frac{1}{4} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_4} \right) \\ g_3 = \frac{1}{4} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_1} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_2} - e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_3} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_4} \right) \end{array} \right. , \quad (7.34)$$

et (cf. Tab. 7.1)

$$\begin{aligned} V_{ss} &= 4V_{ss\sigma} \\ V_{sp} &= 4V_{p\sigma}/\sqrt{3} \\ V_{xx} &= 4(V_{pp\sigma} + 2V_{pp\pi})/3 \\ V_{xy} &= 4(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi})/3 \end{aligned} \quad (7.35)$$

Pour résoudre le problème final, il suffit maintenant de connaître les différents paramètres d'interaction (V_{ss} , V_{sp} , V_{xx} , V_{xy}) et d'autointeraction (E_s et E_p). Ceux-ci sont évalués en les ajustant de manière à décrire, avec la meilleure précision possible, la structure de bandes du silicium dont quelques points particuliers sont connus à l'aide de méthodes expérimentales : de là provient le caractère semi-empirique de la méthode.

II-D Modèle des liaisons fortes sur une base sp^3d^5

II-D.1 Choix du modèle

Au terme de cette analyse, un choix important s'impose à nous : sur quelle base de fonctions allons nous développer la fonction d'onde ? Cette décision se révèle d'autant plus capitale que, dans le cadre de l'étude des nanocristaux de silicium, les matrices auxquelles nous aurons affaire sont du même type que celle de l'équation (7.18) et par voie de conséquence, de grande taille. En effet, nous devons effectuer un compromis entre

- utiliser un nombre suffisant de fonctions de base afin de décrire finement la structure de bandes d'un cristal de silicium,
- tout en minimisant ce nombre afin de permettre, de façon pratique, la diagonalisation de la matrice (7.18).

Dans l'approximation des interactions entre plus proches voisins, nous avons à notre disposition les bases suivantes :

- sp^3 : cependant, cette base ne permet pas d'obtenir le gap indirect du silicium ;
- sp^3s^* : si cette base offre l'avantage de recréer le gap indirect du silicium, elle ne permet toutefois pas d'évaluer de manière correcte la masse transverse des électrons ;
- sp^3d^5 : comportant neuf orbitales, cette base restitue, de manière relativement correcte, la première bande de conduction du silicium ;

1. Dans un souci d'alléger les écritures, dans ce chapitre, le conjugué des variables g sera noté g^* .

TAB. 7.2. Valeur en électron-volt des paramètres d'interaction de l'hamiltonien dans la base sp^3d^5 [109].

E_s	E_p	E_d	E'_d	V_{ss}	V_{xx}	V_{xy}
-4.1529	3.0471	6.9900	19.5033	-8.2300	2.0471	4.2553
V_{sp}	$V_{sd\sigma}$	$V_{pd\sigma}$	$V_{pd\pi}$	$V_{dd\sigma}$	$V_{dd\pi}$	$V_{dd\delta}$
5.9134	0.8088	-5.1862	-11.3950	-1.0481	13.6586	-5.8832

- $sp^3d^5s^*$ [105] : cette base permet, certes, une meilleure description de la structure de bande du silicium, mais son nombre d'éléments élevé s'avère un frein à la résolution numérique des matrices de grande taille que nous aurons à traiter, lors de l'étude des nanocristaux.

Au vu des possibilités offertes, nous nous sommes donc tournés vers la base sp^3d^5 et ses neuf orbitales ($s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2-r^2/3}$) dans l'approximation de l'interaction entre plus proches voisins (les paramètres d'interaction, reproduisant la structure de bandes du silicium dans cette base, ayant déjà été calculés en référence [109]).

Il eût été possible d'inclure les effets des deuxièmes (voire troisièmes) plus proches voisins dans les paramètres d'interaction tout en limitant le nombre d'orbitales à considérer [107, 108], toutefois, il semble que les orbitales d jouent un rôle indéniable dans la structure de bandes du silicium [109]. De plus, la détermination des paramètres d'interaction prenant en compte les interactions entre deuxièmes plus proches voisins aurait demandé un travail dépassant largement le cadre de cette thèse.

II-D.2 Matrice hamiltonienne dans la base sp^3d^5

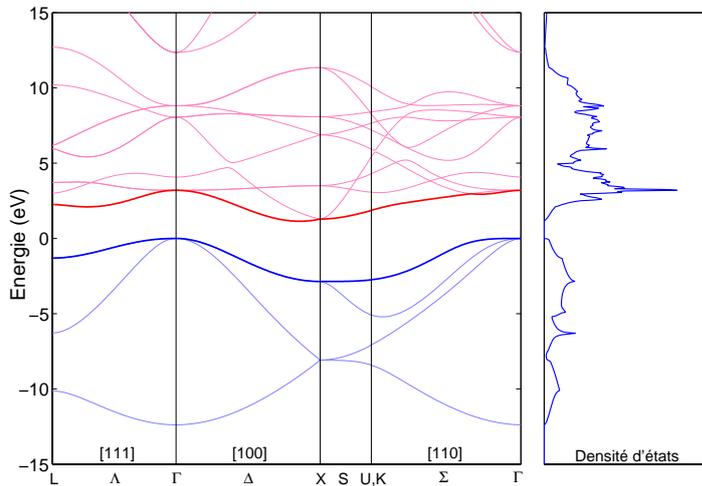
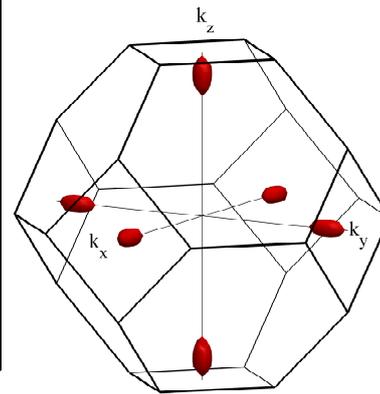
La matrice hamiltonienne décrivant le cristal de silicium dans la base sp^3d^5 est donnée en figure 7.7 [109]. L'expression des différents coefficients la composant est tirée du tableau 7.1 (attention toutefois, le coefficient 4 qui apparaissait dans les paramètres de l'équation (7.35), est maintenant inclu dans $V_{dd\sigma}, V_{dd\pi}, \dots$). Nous obtenons alors

$$\begin{aligned}
 V_{15} &= V_{sd\sigma}/\sqrt{3} & V_{18} &= 0 \\
 V_{19} &= 0 & V_{25} &= (\sqrt{3}V_{pd\sigma} + V_{pd\pi})/3\sqrt{3} \\
 V_{26} &= (\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi})/3\sqrt{3} & V_{27} &= V_{25} \\
 V_{28} &= V_{pd\pi}/\sqrt{3} & V_{29} &= -V_{pd\pi}/3 \\
 V_{38} &= -V_{28} & V_{39} &= V_{29} \\
 V_{48} &= 0 & V_{49} &= -2V_{29} \\
 V_{55} &= (3V_{dd\sigma} + 2V_{dd\pi} + 4V_{dd\delta})/9 & V_{56} &= V_{57} \\
 V_{57} &= (3V_{dd\sigma} - V_{dd\pi} - 2V_{dd\delta})/9 & V_{58} &= 0 \\
 V_{59} &= -2V_{78}/\sqrt{3} & V_{68} &= -V_{78} \\
 V_{69} &= -V_{79} & V_{78} &= (V_{dd\pi} - V_{dd\delta})/3 \\
 V_{79} &= (V_{dd\pi} - V_{dd\delta})/3\sqrt{3} & V_{99} &= V_{88} \\
 V_{88} &= (2V_{dd\pi} + V_{dd\delta})/3 & V_{89} &= 0
 \end{aligned} \tag{7.36}$$

Les valeurs numériques des paramètres d'interaction que nous avons utilisées sont, quant à elles, issues de l'article de SHANG YUAN REN, XIA CHEN et JOHN D. DOW [109] et rassemblées au tableau 7.2

TAB. 7.3. principaux résultats dérivés de la structure de bande du silicium avec le modèle des liaisons fortes sp^3d^5 .

Position du minimum de la bande de conduction	85.6% Γ -X
Énergie du gap	$E_{\text{Gap}} \approx 1.14$ eV
Masse longitudinale	$m_l \approx 0.74$
Masse transverse	$m_t \approx 0.15$


 FIG. 7.8. Structure de bandes du silicium calculée à l'aide de la méthode des liaisons fortes dans une base sp^3d^5 .

 FIG. 7.9. Surfaces équi-énergie dans la zone de Brillouin : les six vallées Δ du silicium sont parfaitement apparentes.

II-E Application et principaux résultats

La structure de bandes de la figure 7.8 est obtenue en déterminant, pour chaque vecteur \vec{k} appartenant à la zone de Brillouin, les valeurs propres de la matrice hamiltonienne de la figure 7.7. Nous constatons qu'avec ses neuf orbitales et, dans le cadre de l'approximation des interactions entre plus proches voisins, la base sp^3d^5 reproduit correctement la première bande de conduction du silicium. La figure 7.9 représente, quant à elle, les surfaces à énergie constante dans la zone de Brillouin : nous retrouvons bien les 6 ellipsoïdes de révolution du silicium et, en conséquence, la dégénérescence des six vallées Δ .

Les principales caractéristiques de la structure de bandes, ainsi calculée, sont résumées au tableau 7.3 ; nous remarquons, notamment, que les valeurs de la position du minimum de bande de conduction et de l'énergie de *gap* s'avèrent excellentes. Si celles des masses transverse et longitudinale restent, certes, encore un peu éloignées des valeurs expérimentales, nous retrouvons tout de même le bon ordre de grandeur. Rappelons que le but, ici, n'est pas d'obtenir une structure de bandes parfaite mais plutôt d'utiliser de deux manières différentes, mais cohérentes, les résultats obtenus : d'une part les coefficients d'interaction seront employés dans le cadre de l'étude des niveaux d'énergie d'un

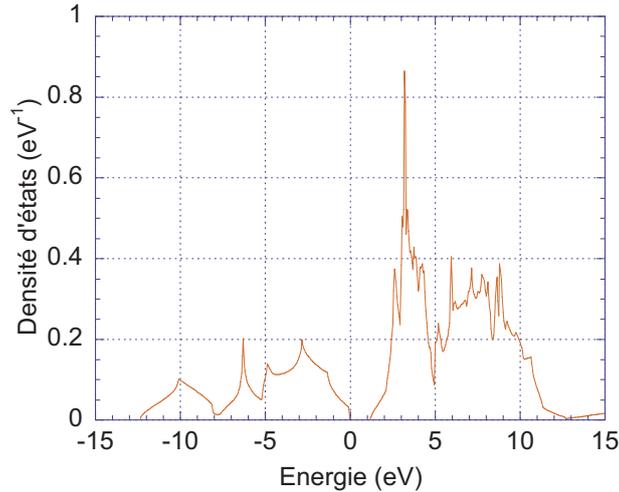


FIG. 7.10. Densité d'états du silicium cristallin obtenue à l'aide du modèle des liaisons fortes sur une base sp^3d^5 et de la méthode des tétraèdres.

nanocristal par la méthode CLOA et, d'autre part ces niveaux seront comparés à ceux calculés à partir de l'approximation de la masse effective en utilisant les valeurs des masses effectives du tableau 7.3.

La densité d'états est une autre propriété qu'il pourra être intéressant d'étudier sur les nanocristaux. À cette fin, nous avons calculé (cf figure 7.10), à l'aide de la méthode des tétraèdres (cf. annexe C section VII), la densité d'états tirée de la structure de bandes précédente.

III Théorie des liaisons fortes appliquée aux nanocristaux de silicium

III-A Principe

Au vu de la section précédente, la méthode des liaisons fortes apparaît tout à fait adaptée à une étude à l'échelle atomique des boîtes quantiques en silicium. En effet, si dans les nanocristaux il faut renoncer à l'invariance par translation, il reste toujours possible de résoudre la matrice (7.18) (repérant les interactions atome par atome) pour peu que le nombre d'atomes constituant la boîte ne soit pas trop élevé. On s'attend, alors, pour des tailles de nanocristaux relativement grandes à retrouver les propriétés du cristal de silicium (énergie du *gap*, densité d'états,...)

La question qui se pose concerne le choix des paramètres d'interaction. Afin de pouvoir comparer *in fine* les résultats avec ceux issus de l'approximation de la masse effective, il paraît naturel d'utiliser les valeurs de paramètres d'interaction du tableau 7.2 ; c'est-à-dire les valeurs qui nous ont permis d'établir la structure de bandes. De même que dans le cristal de silicium, nous considérons l'interaction entre atomes plus proches voisins, comme la seule contribution non négligeable.

Néanmoins, avant tout, la première étape consiste à « construire » le nanocristal de silicium de façon à repérer les atomes dans l'espace et à définir les interactions non nulles. Nous serons alors à même de remplir la matrice 7.18 avec les sous-matrices 7.19 qui correspondent à l'interaction de deux atomes plus proches voisins. La prochaine sous-section est donc dévolue à la description de la méthode de construction des nanocristaux.

III-B Construction des nanocristaux de silicium

Pour des raisons de simplification, nous faisons l'hypothèse que les atomes de silicium dans le nanocristal, sont placés sur les sites d'un réseau de type diamant. En outre, nous supposons que la longueur des liaisons Si–Si reste identique à celle du cristal de silicium massif. Certes, les petits agrégats de silicium, ni ne cristallisent dans une réseau de type diamant, ni ne gardent les mêmes longueurs de liaison Si–Si du cristal parfait ; néanmoins, la structure de ces agrégats (qu'il faudrait étudier à l'aide d'une méthode de type dynamique moléculaire) est un problème en soi et dépasse le cadre de cette étude [103, 111].

Il nous faut maintenant réfléchir à la manière de traiter l'état de surface. En effet, un nanocristal étant de dimension finie, les liaisons des différents atomes de silicium en bordure ne sont pas saturées. Afin de résoudre ce problème les liaisons pendantes des atomes en surface sont comblées à l'aide d'atomes d'hydrogène. Nous prenons comme longueur de la liaison Si–H celle de la molécule de silane SiH₄, c'est-à-dire 1.480 Å [124].

La construction du nanocristal, proprement dite, va consister en la détermination d'une matrice M_{inter} listant les liaisons éventuelles entre les différents atomes du nanocristal. Ainsi, chaque atome de silicium et d'hydrogène est numéroté et à chaque ligne (colonne) de la matrice correspond un atome particulier. Si aucune liaison n'existe entre l'atome n° i et l'atome n° j , nous avons

$$M_{\text{inter}}[i, j] = M_{\text{inter}}[j, i] = 0. \quad (7.37)$$

À l'inverse si une liaison existe, nous notons en $M_{\text{inter}}[i, j]$ la direction de cette liaison :

$$\begin{array}{llll} 1 & \text{pour une direction } \vec{d}_1 & -1 & \text{pour une direction } -\vec{d}_1 \\ 2 & \text{pour une direction } \vec{d}_2 & -2 & \text{pour une direction } -\vec{d}_2 \\ 3 & \text{pour une direction } \vec{d}_3 & -3 & \text{pour une direction } -\vec{d}_3 \\ 4 & \text{pour une direction } \vec{d}_4 & -4 & \text{pour une direction } -\vec{d}_4 \end{array}. \quad (7.38)$$

Bien entendu, avec ces notations $M_{\text{inter}}[i, j] = -M_{\text{inter}}[j, i]$. Parallèlement, nous remplissons une table où chaque atome est mis en correspondance avec une place spécifique dans l'espace. Pour la molécule de SiH₄, la matrice M_{inter} s'écrit donc

$$M_{\text{inter}} = \begin{array}{ccccc} & \text{Si}_1 & \text{H}_1 & \text{H}_2 & \text{H}_3 & \text{H}_4 \\ \left[\begin{array}{ccccc} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ -1 & & & & \\ -2 & & & & \\ -3 & & & & \\ -4 & & & & \end{array} \right] & \text{Si}_1 & \text{H}_1 & \text{H}_2 & \text{H}_3 & \text{H}_4 \end{array} \quad (7.39)$$

La construction des nanocristaux s'effectue alors de manière récurrente de proche en proche : à partir de la matrice M_{inter} d'un nanocristal déjà construit, nous remplaçons

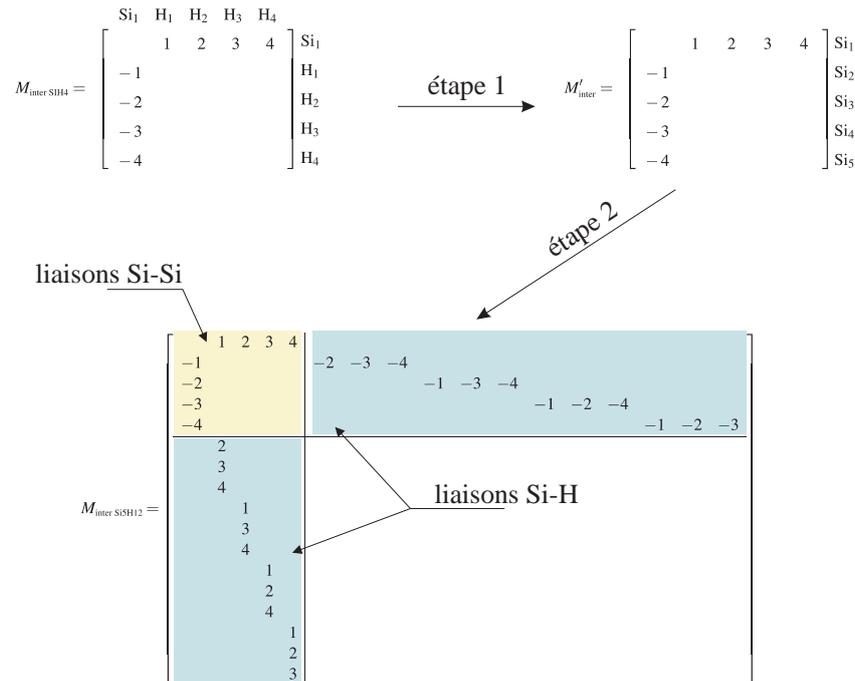


FIG. 7.11. Construction de la matrice M_{inter} par récurrence.

chaque atome d'hydrogène par un atome de silicium et recalculons la table des positions des atomes (Fig. 7.11 étape n° 1). Si deux atomes de silicium partagent la même position, un de ces deux atomes est éliminé du tableau des positions et de M_{inter} . Nous obtenons alors une matrice temporaire ne tenant compte que des seuls atomes de silicium. Nous nous rendons compte que certaines lignes (et colonnes) de cette matrice comportent moins de quatre termes ; autrement dit, certains atomes de silicium ne sont pas saturés. Nous rajoutons alors autant d'atomes d'hydrogène qu'il est nécessaire afin de combler les liaisons vacantes et nous étendons la matrice M_{inter} du nombre de lignes (colonnes) adéquat (Fig. 7.11 étape n° 2)².

En employant cette méthode de proche en proche, nous sommes à même de construire des nanocristaux de taille variable mais dont la forme globale reste inchangée (cf. Fig. 7.12). En effet, en observant la figure 7.13a, nous constatons que les nanocristaux forment globalement un cuboctaèdre régulier, dont un exemple est tracé en figure 7.13b.

Afin de comparer ultérieurement nos résultats avec la méthode de la masse effective, il nous faut définir le volume des nanocristaux. Ce volume est désigné par le rayon de la sphère, de volume équivalent au cuboctaèdre circonscrit au nanocristal ; son volume est relié à la longueur c d'un de ses côtés par la relation

$$\mathcal{V} = 5\sqrt{2}/3c^3. \quad (7.40)$$

Le tableau 7.4 regroupe pour chaque nanocristal construit, le nombre d'atomes de silicium, le nombre d'atomes d'hydrogène, la longueur du côté du cuboctaèdre circonscrit, son volume ainsi que le rayon de la sphère de volume équivalent. Dorénavant, dès que nous parlerons du rayon d'un nanocristal (ceux-ci n'étant pas sphériques), nous ferons référence à ce paramètre.

2. Le programme MATLAB mis en œuvre permet, de plus, de sauvegarder les positions et liaisons des différents atomes en un format PDB lisible sur nombre de logiciels libres et commerciaux.

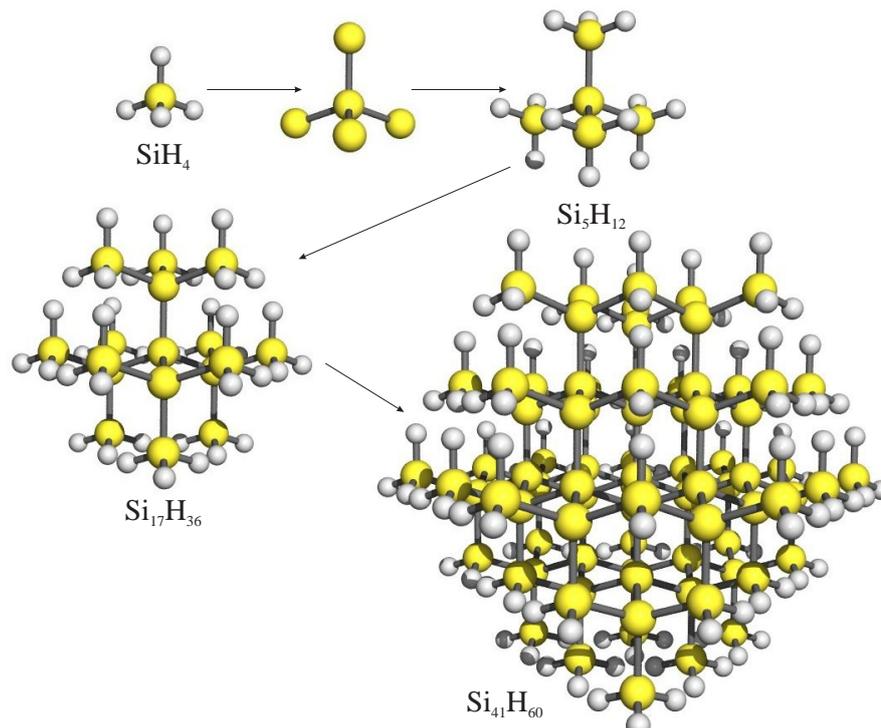


FIG. 7.12. Construction progressive des nanocristaux par récurrence : à chaque itération, un atome de silicium prend la place d'un atome d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène sont ensuite disposés de façon à combler les liaisons laissées vacantes.

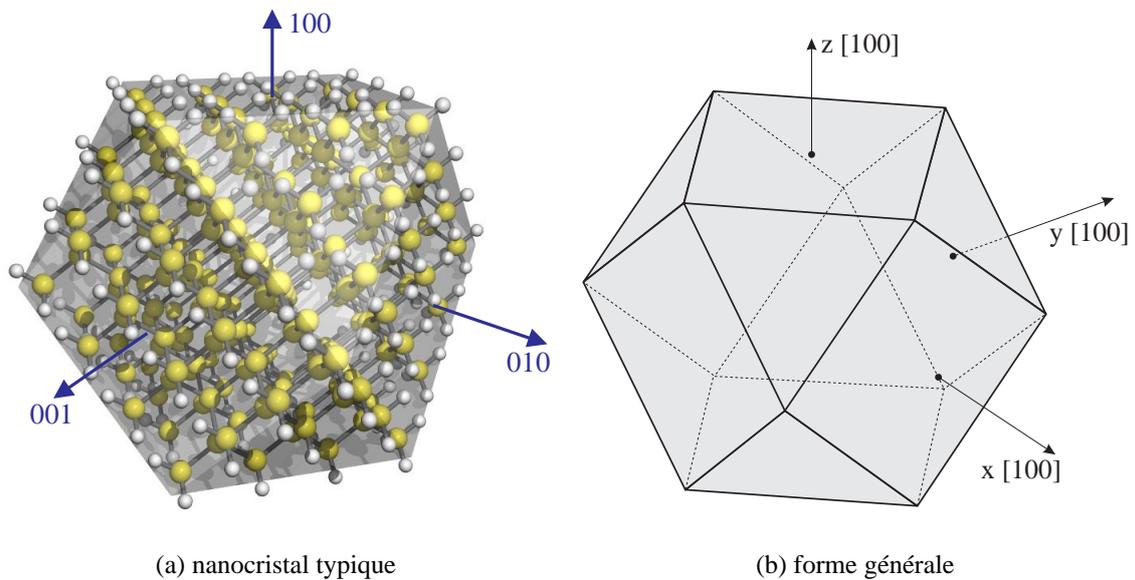


FIG. 7.13. Représentation chimique d'un nanocristal quelconque : la forme générale, s'apparente à un cuboctaèdre. Quelques directions cristallographiques ont été représentées.

TAB. 7.4. Ensemble des nanocristaux étudiés. Sont indiqués, le nombre d'atomes de silicium, le nombre d'atomes d'hydrogène, la longueur du côté du cuboctaèdre, son volume ainsi que le rayon de la sphère de volume équivalent. La colonne « erreur relative » correspond à l'erreur commise sur le rayon de la sphère de volume équivalent, suivant la méthode utilisée pour calculer le volume du nanocristal.

Nombre d'atomes de silicium	Nombre d'atomes d'hydrogène	Longueur du côté du cuboctaèdre (Å)	Volume du cuboctaèdre (Å ³)	Rayon de la sphère de volume équivalent (Å)	Erreur relative (%)
5	12	3.840	133	3.2	10
17	36	5.760	451	4.8	9
41	60	7.681	1068	6.3	9
83	108	9.601	2086	7.9	8
147	148	11.521	3604	9.5	7
239	220	13.441	5724	11.1	6
363	276	15.361	8544	12.7	5
525	372	17.281	12165	14.3	5
729	444	19.201	16687	15.9	4
981	564	21.122	22210	17.4	4
1285	652	23.042	28834	19.0	4
1647	796	24.962	36660	20.6	4
2071	900	26.882	45788	22.2	3
2563	1068	28.802	56317	23.8	3
3127	1188	30.722	68348	25.4	3
3769	1380	32.643	81981	26.9	3
4493	1516	34.563	97316	28.5	3
5305	1732	36.483	114453	30.1	2
6209	1884	38.403	133493	31.7	2
7211	2124	40.323	154535	33.3	2
8315	2292	42.243	177679	34.9	2

La colonne « erreur relative » correspond à l'erreur commise sur la valeur du rayon en employant, pour calculer le volume du nanocristal, non pas le volume du cuboctaèdre mais la formule

$$\mathcal{V} = N_{\text{Si}} \frac{a^3}{8} \quad N_{\text{Si}} : \text{nombre d'atomes de Si} \quad (7.41)$$

où $a^3/8$ est une valeur approchée du volume d'un atome de silicium dans un réseau de type diamant, de paramètre de maille a . Étant donné que cette erreur reste faible, l'une ou l'autre de ces deux méthodes peut être employée.

III-C Hamiltonien du système

Rappelons qu'ayant exprimé la fonction d'onde $|\Psi^n\rangle$ du système comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (ici au nombre de 9 : $s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2-r^2/3}$),

$$|\Psi^n\rangle = \sum_m \sum_a \alpha_{ma}^n |\varphi_m(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_a)\rangle \quad (7.42)$$

nous devons résoudre le problème aux valeurs propres $\mathcal{H}|\Psi^n\rangle = E^n|\Psi^n\rangle$, c'est-à-dire trouver les éléments propres de la matrice (7.25).

L'obtention de la matrice hamiltonienne H (7.25), à partir de M_{inter} , est relativement aisée. En effet, il suffit d'insérer, à chaque emplacement non nul, situé à la ligne i et à la colonne j de la matrice M_{inter} , une sous-matrice de type 7.19 représentant l'interaction entre les orbitales des deux atomes i et j considérés (cette sous-matrice étant spécifique de la direction de la liaison). Si l'interaction envisagée a lieu entre deux atomes de silicium, la sous-matrice pourra facilement être extraite de la matrice employée au cours du calcul de la structure de bandes de la section II-C.4 (puisque celle-ci ne tient compte que des interactions entre atomes plus proches voisins). Au niveau des éléments de la diagonale principale de M_{inter} , il faut insérer la sous-matrice représentant l'« auto-interaction » de l'atome sur lui-même. Cette sous-matrice est aussi extraite de la matrice employée au cours du calcul de la structure de bandes. Les autres éléments de H restent nuls.

Prenons le cas de la sous-matrice, 9×9 , $M_{\text{inter Si/Si}}$ décrivant l'interaction entre deux atomes de silicium (non identiques) : ses éléments constitutifs sont donnés par l'équation (7.20). Ceux-ci sont effectivement quasi-semblables à ceux de la matrice décrivant un cristal massif (cf Eq. (7.28)) si ce n'est qu'il n'existe pas de somme avec les termes exponentiels. Nous obtenons donc, tout simplement, pour $M_{\text{inter Si/Si}}$, la sous-matrice suivante, extraite de la matrice de la figure 7.7 :

$$M_{\text{inter Si/Si}} = \begin{bmatrix} V_{ss}g_0 & V_{sp}g_1 & V_{sp}g_2 & V_{sp}g_3 & V_{15}g_3 & V_{15}g_1 & V_{15}g_2 & V_{18}g_0 & V_{19}g_0 \\ -V_{sp}g_1 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_3 & V_{xy}g_2 & V_{25}g_2 & V_{26}g_0 & V_{27}g_3 & V_{28}g_1 & V_{29}g_1 \\ -V_{sp}g_2 & V_{xy}g_3 & V_{xx}g_0 & V_{xy}g_1 & V_{27}g_1 & V_{25}g_3 & V_{26}g_0 & -V_{28}g_2 & V_{29}g_2 \\ -V_{sp}g_3 & V_{xy}g_2 & V_{xy}g_1 & V_{xx}g_0 & V_{26}g_0 & V_{27}g_2 & V_{25}g_1 & V_{48}g_3 & V_{49}g_3 \\ V_{15}g_3 & -V_{25}g_2 & -V_{27}g_1 & -V_{26}g_0 & V_{55}g_0 & V_{56}g_2 & V_{56}g_1 & V_{58}g_3 & V_{59}g_3 \\ V_{15}g_1 & -V_{26}g_0 & -V_{25}g_3 & -V_{27}g_2 & V_{56}g_2 & V_{55}g_0 & V_{56}g_3 & V_{68}g_1 & V_{69}g_1 \\ V_{15}g_2 & -V_{27}g_3 & -V_{26}g_0 & -V_{25}g_1 & V_{56}g_1 & V_{56}g_3 & V_{55}g_0 & V_{78}g_2 & V_{79}g_2 \\ V_{18}g_0 & -V_{28}g_1 & V_{28}g_2 & -V_{48}g_3 & V_{58}g_3 & V_{68}g_1 & V_{78}g_2 & V_{88}g_0 & V_{89}g_0 \\ V_{19}g_0 & -V_{29}g_1 & -V_{29}g_2 & -V_{49}g_3 & V_{59}g_3 & V_{69}g_1 & V_{79}g_2 & V_{89}g_0 & V_{99}g_0 \end{bmatrix}, \quad (7.43)$$

où les fonctions g_i , dépendant de la direction de la liaison, ont, cette fois, les valeurs données dans le tableau 7.5. Il est intéressant de remarquer que les matrices $M_{\text{inter Si/Si}}$ de

TAB. 7.5. Valeur des différents coefficients g suivant la direction de la liaison.

Direction	g_0	g_1	g_2	g_3
\vec{d}_1	1/4	1/4	1/4	1/4
\vec{d}_2	1/4	1/4	-1/4	-1/4
\vec{d}_3	1/4	-1/4	1/4	-1/4
\vec{d}_4	1/4	-1/4	-1/4	1/4

deux liaisons opposées (\vec{d}_i devient $-\vec{d}_i$) sont transposées l'une de l'autre : nous retrouvons, en fait, le caractère hermitien de la matrice hamiltonienne.

De la même manière, la sous-matrice d'« auto-interaction » des atomes de silicium $M_{\text{auto-inter Si}}$ est donnée par la matrice suivante, elle aussi extraite de la matrice de la figure 7.7 :

$$M_{\text{auto-inter Si}} = \begin{bmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E'_d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E'_d \end{bmatrix}. \quad (7.44)$$

Il nous faut maintenant tenir compte des atomes d'hydrogène saturant les liaisons pendantes du nanocristal. Nous devons donc déterminer les coefficients d'interaction entre un atome de silicium et un atome d'hydrogène ainsi que les coefficients « d'auto-interaction » de l'atome d'hydrogène. Afin de simplifier le problème, l'atome d'hydrogène n'est décrit que par son orbitale s de sorte que la décomposition de la fonction d'onde globale $|\Psi\rangle$ s'écrit maintenant

$$|\Psi\rangle = \sum_{m=1}^9 \sum_{a=1}^{N_{\text{Si}}} \alpha_{ma}^{\text{Si}} |\varphi_m^{\text{Si}}(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_a)\rangle + \sum_{i=1}^{N_{\text{H}}} \alpha_i^{\text{H}} |\varphi_i^{\text{H}}(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_i)\rangle. \quad (7.45)$$

où $\varphi_m^{\text{Si}}(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_a)$ représente l'orbitale atomique m d'un atome de silicium placé en $\vec{r} = \vec{\mathcal{R}}_a$ et $\varphi_i^{\text{H}}(\vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_i)$ l'unique orbitale s d'un atome d'hydrogène placé en $\vec{\mathcal{R}}_i$

Compte tenu de ces hypothèses, la sous-matrice d'auto-interaction de l'hydrogène est réduite à une matrice 1×1

$$M_{\text{auto-inter H}} = [E_{s\text{H}}] \quad (7.46)$$

qui représente l'énergie d'ionisation de l'atome. Sachant que l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène (-13.6 eV) se rapproche de la valeur théorique du paramètre E_s de l'atome de silicium (-13.55 eV) [126], nous prenons

$$E_{s\text{H}} \approx E_s \quad (7.47)$$

Pour évaluer la sous-matrice d'interaction (de taille 9×1) $M_{\text{inter Si/H}}$ entre atomes de silicium et d'hydrogène, nous commençons par négliger l'interaction entre l'orbitale s de

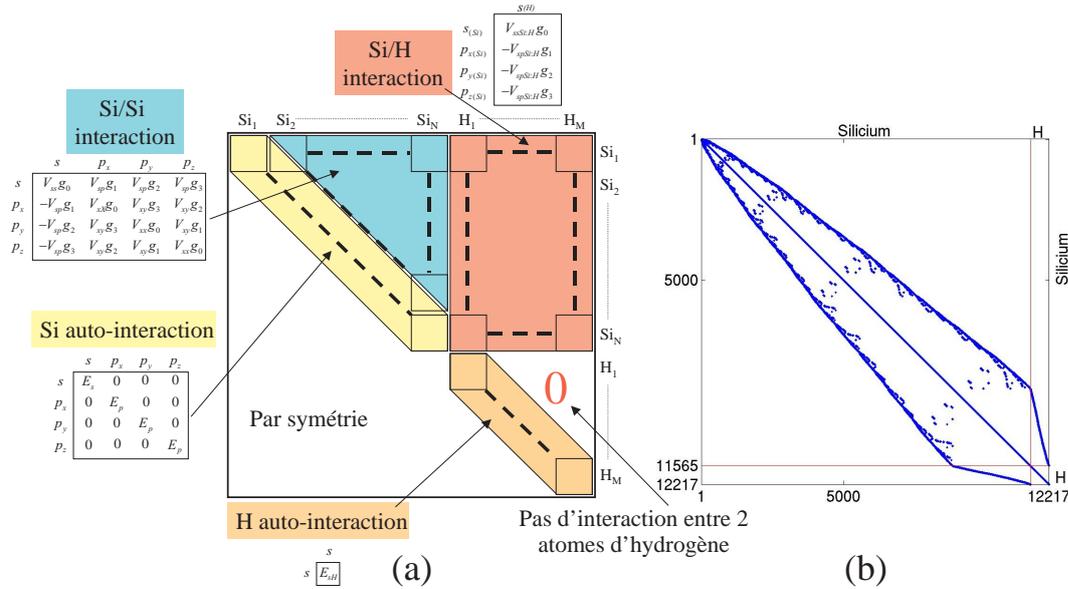


FIG. 7.14. (a) Allure générale de la matrice hamiltonienne globale dans le cas d'une base sp^3 . (b) Les points représentent les éléments non nuls de la matrice hamiltonienne d'un nanocristal contenant 1285 atomes de silicium et 652 atomes d'hydrogène : la matrice obtenue est très creuse.

l'hydrogène et les orbitales d du silicium de façon que la forme générale de la matrice est la suivante :

$$M_{\text{inter Si/H}} = \begin{bmatrix} V_{ss} \text{ Si/H}g_0 \\ -V_{sp} \text{ Si/H}g_1 \\ -V_{sp} \text{ Si/H}g_2 \\ -V_{sp} \text{ Si/H}g_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (7.48)$$

Enfin, nous utilisons la règle de Harrison [104, 126] afin de calculer les paramètres $V_{ss \text{ Si/H}}$ et $V_{sp \text{ Si/H}}$

$$V_{ss \text{ Si/H}} = V_{ss} \left(\frac{d_{\text{Si-Si}}}{d_{\text{Si-H}}} \right)^2 \quad V_{sp \text{ Si/H}} = V_{sp} \left(\frac{d_{\text{Si-Si}}}{d_{\text{Si-H}}} \right)^2 \quad (7.49)$$

où $d_{\text{Si-Si}}$ et $d_{\text{Si-H}}$ correspondent, respectivement, aux longueurs des liaisons Si-Si et Si-H. Cette règle permet simplement d'effectuer une correction, sur les paramètres d'interaction, liée à une variation des longueurs de liaison chimique.

La matrice hamiltonienne globale H , qui résulte alors de ces calculs, est de dimension $(9N_{\text{Si}} + N_{\text{H}}) \times (9N_{\text{Si}} + N_{\text{H}})$ et a l'allure donnée en figure 7.14a. Nous remarquons qu'il suffit de déterminer cette matrice sur sa partie triangulaire supérieure, la partie inférieure se déduisant du fait que H doit être symétrique.

La détermination des états propres du nanocristal de silicium s'effectue maintenant en calculant les valeurs propres de la matrice H autour de 1.14 eV (*i.e.* autour de la première

bande de conduction du silicium massif). Numériquement, nous utilisons, là-encore, l'algorithme d'Arnoldi (cf. annexe A section III) compte tenu de la taille des matrices, de leur caractère fortement creux (cf. Fig. 7.14b) et du nombre de valeurs propres à rechercher. Par exemple, un nanocristal contenant 6209 atomes de silicium et 1884 atomes d'hydrogène requiert la détermination d'une vingtaine de valeurs propres d'une matrice 57765×57765 .

III-D Densité d'états des nanocristaux

Outre le calcul des niveaux d'énergie par cette méthode « moléculaire » nous avons l'opportunité de déterminer la densité d'états électronique dans le nanocristal. Nous pouvons alors étudier l'évolution de cette densité d'états avec la taille des cristaux et effectuer des comparaisons avec celle du silicium massif.

Soit \mathcal{H} l'hamiltonien du système et $|\Psi^n\rangle$ la fonction d'onde associée à l'énergie E^n ($\mathcal{H}|\Psi^n\rangle = E^n|\Psi^n\rangle$). D'après ce que nous avons vu à la sous-section précédente, nous pouvons décomposer la fonction $|\Psi^n\rangle$ sur la base des orbitales atomiques :

$$|\Psi^n\rangle = \sum_{m=1}^9 \sum_{i=1}^{N_{\text{Si}}} \langle \varphi_m^{\text{Si}_i} | \Psi^n \rangle |\varphi_m^{\text{Si}_i}\rangle + \sum_{j=1}^{N_{\text{H}}} \langle \varphi^{\text{H}_j} | \Psi^n \rangle |\varphi^{\text{H}_j}\rangle, \quad (7.50)$$

où les indices i et j font référence, respectivement, aux atomes de silicium et d'hydrogène et m aux neuf orbitales du silicium. Avec ces notations, la densité d'états locale s'écrit

$$d_{i,m}(E) = \sum_{n=1}^{9N_{\text{Si}}+N_{\text{H}}} |\langle \varphi_m^i | \Psi^n \rangle|^2 \delta(E - E^n). \quad (7.51)$$

À partir de cette expression, nous pouvons calculer plusieurs types de densité d'états :

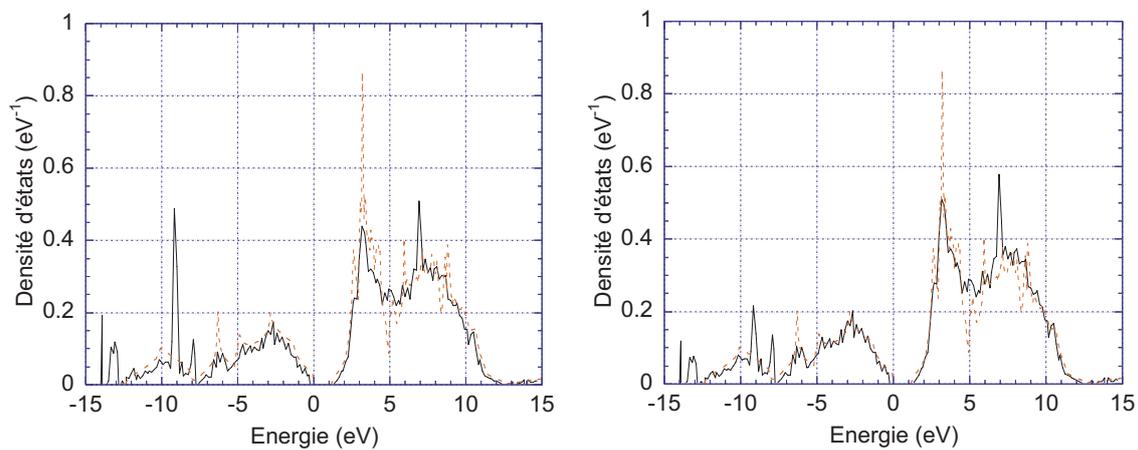
- la densité d'états totale $D_{\text{TOT}}(E)$ en sommant la densité d'états locale sur tous les atomes et toutes les orbitales ;
- la densité d'états liée aux atomes de silicium $D_{\text{Si}}(E)$ en ne sommant la densité d'états locale que sur les atomes de silicium et, bien entendu, sur les neuf orbitales ;
- la densité d'états liée aux atomes d'hydrogène $D_{\text{H}}(E)$ en ne sommant la densité d'états locale que sur les atomes d'hydrogène.

Ces distinctions permettent ainsi d'étudier l'influence des atomes d'hydrogène de surface sur l'allure générale de la densité d'états. Ces calculs nécessitent cependant la connaissance de l'ensemble des valeurs et vecteurs propres de H . Ainsi avons-nous utilisé, cette fois-ci, un algorithme « classique » QR (cf. annexe A section III) au prix d'un temps de calcul beaucoup (vraiment beaucoup !) plus long.

La densité d'états totale, celle liée aux atomes de silicium et celle liée aux atomes d'hydrogène pour un nanocristal, de 19 Å de rayon, sont tracées en figure 7.15. Ces densités sont normalisées, c'est-à-dire qu'elles sont multipliées par un facteur afin que leur somme, sur tous les états *occupés*, vaille l'unité :

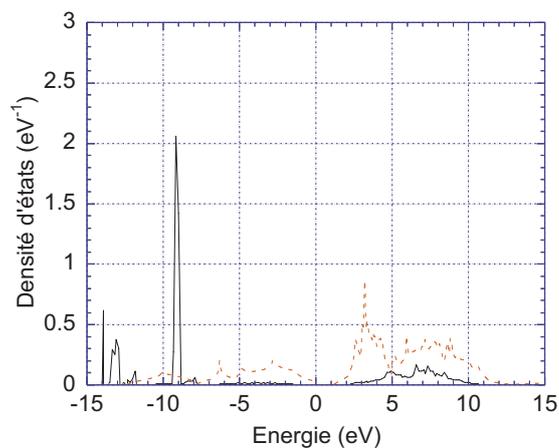
$$\int_{-\infty}^0 D(E) dE = 1. \quad (7.52)$$

Sur chacun des graphiques, la densité d'états du silicium massif apparaît en pointillés.



(a) Densité d'états totale

(b) Densité d'états Si



(c) Densité d'états H

FIG. 7.15. Densité d'états totale, associée aux atomes de silicium et associée aux atomes d'hydrogène pour un nanocristal, de rayon 19 Å, comportant 1285 atomes de silicium et 652 atomes d'hydrogène.

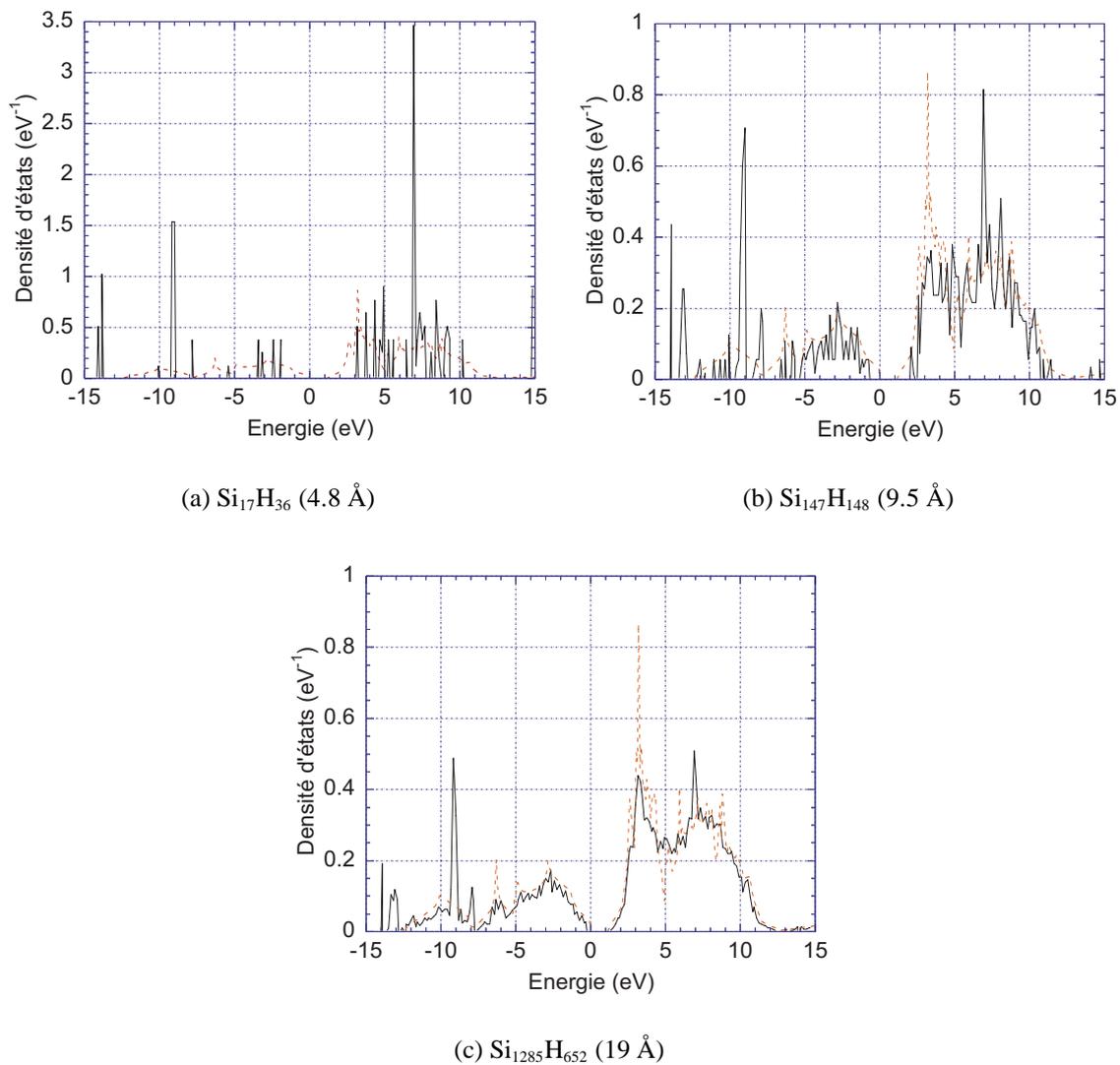


FIG. 7.16. Densité d'états totale normalisée de quelques boîtes quantiques (le rayon de la boîte est donné entre parenthèses).

Dans cette boîte quantique, relativement grande, la densité d'états tend à avoir la même forme globale que la densité d'états du silicium massif. Cette propriété, ainsi que les états créés par les atomes d'hydrogène de surface autour des énergies -9 eV et 6 eV, confirment les résultats déjà observés par SHANG YUAN REN et JOHN D. DOW [110]. La figure 7.16 montre, quant à elle, l'évolution de la densité d'états totale avec la taille des nanocristaux : si, pour de petites tailles de boîtes quantiques, la nature discrète de la densité d'états est parfaitement visible, pour des tailles plus importantes celle-ci tend à devenir continue et à épouser la forme de la densité d'états du silicium massif.

IV De la validité de l'approximation de la masse effective

IV-A Calcul des niveaux d'énergie dans le cadre de la masse effective

Avant d'examiner les résultats délivrés par la méthode CLOA, examinons la façon dont nous traiterions le même problème avec la méthode de la masse effective en théorie de la fonction enveloppe.

Tout d'abord, il nous faut résoudre l'équation de Schrödinger tridimensionnelle

$$-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} \left([M]^{-1} \vec{\nabla} \Psi^n(\vec{r}) \right) + V(\vec{r}) \Psi^n(\vec{r}) = E^n \Psi^n(\vec{r}). \quad (7.53)$$

où, $V(\vec{r})$ représente le potentiel de confinement et $[M]$ le tenseur de masse effective. Dans le cas d'un nanocristal, le potentiel $V(\vec{r})$ est un puits de potentiel dont la forme globale est donnée par le cuboctaèdre de la figure 7.13 : $V(\vec{r}) = 0$ dans le silicium et $V(\vec{r}) = V_0 = 4$ eV à l'extérieur de la boîte quantique. La hauteur de barrière équivaut donc à l'affinité électronique du silicium ; ce qui est, somme toute, logique pour comparer avec le traitement du nanocristal isolé dans le vide de la méthode CLOA.

Tout comme au chapitre précédent, l'approximation des bandes paraboliques est supposée vérifiée, mais, cette fois, les masses transverse et longitudinale sont prises en compte, en prenant $[M]$ tel que

$$[M] = \begin{bmatrix} m_l & 0 & 0 \\ 0 & m_t & 0 \\ 0 & 0 & m_t \end{bmatrix}. \quad (7.54)$$

Comme valeurs pour m_l et m_t , il paraît naturel d'utiliser les valeurs issues de la structure de bandes calculées à l'aide de la méthode des liaisons fortes (*i.e.* les valeurs du tableau 7.3). En effet, de cette manière, les comparaisons avec la détermination des niveaux énergétiques *via* la méthode CLOA seront plus pertinentes.

Afin de résoudre numériquement l'équation (7.53) les mêmes méthodes que dans les chapitres précédents sont employées : discrétisation de l'équation différentielle à l'aide des différences finies et résolution du problème aux valeurs propres par l'algorithme d'Arnoldi. Rappelons que chacun des niveaux ainsi obtenu est 12 fois dégénéré du fait du spin et des 6 vallées du silicium.

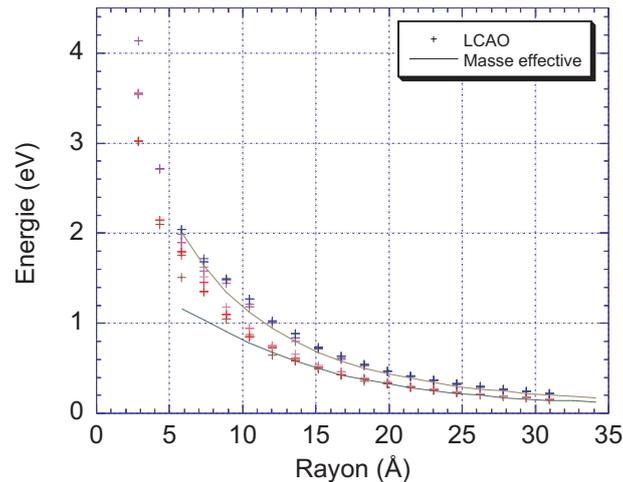


FIG. 7.17. Niveaux énergétiques d'une boîte quantique en fonction de son rayon via les méthodes CLOA et de la masse effective. Trait plein : premier et second niveaux énergétiques du nanocristal calculés par la méthode de la masse effective ; chaque niveau est 12 fois dégénéré (du fait du spin et des 6 vallées du silicium). Croix : 12 premiers niveaux énergétiques (certains d'entre eux sont superposés) du nanocristal calculés à l'aide de la méthode CLOA ; chaque niveau est 2 fois dégénéré (dégénérescence de spin).

IV-B Comparaison entre les deux approches

La figure 7.17 présente, en fonction du rayon du nanocristal, d'une part les deux premiers niveaux d'énergie de la boîte quantique calculés par la méthode de la masse effective, et d'autre part les 12 premiers niveaux inoccupés (du même nanocristal) issus de la méthode CLOA. La référence des énergies est prise au bas de la bande de conduction du silicium. N'oublions pas que, si le degré de dégénérescence des niveaux est de 12, lorsqu'ils sont déterminés par la méthode de la masse effective, il n'est que de 2 lorsqu'ils sont calculés à partir de la méthode CLOA (à cause du spin).

Tout d'abord, ce graphique atteste que les deux méthodes concordent, en ce qui concerne la valeur de l'énergie, du premier niveau quantifié du puits, et cela, même pour des nanocristaux dont le rayon est aussi petit que 12 Å. Cette propriété est d'autant plus fascinante que les deux théories, dont sont issus les calculs, s'avèrent dans une très large part indépendantes. Bien entendu, nous retrouvons que pour des tailles de nanocristaux très importantes, le premier niveau d'énergie tend vers la position de la première bande de conduction du silicium.

Une autre conclusion très intéressante réside dans le fait que les deux méthodes donnent approximativement le même degré de dégénérescence pour des boîtes quantiques dont le rayon reste supérieur à 15 Å. Ainsi, les 12 premiers niveaux, issus de la méthode CLOA, se partagent clairement en deux groupes de 6 niveaux (chacun de ces niveaux étant deux fois dégénérés). Nous remarquons que, la séparation entre les sous-niveaux étant suffisamment faible pour des boîtes quantiques de rayon supérieur à 15 Å, il est raisonnable de supposer que chaque niveau, résultant de l'approximation de la masse effective, est 12 fois dégénéré. Par exemple, si pour un rayon de 20 Å la séparation maximum entre les sous-niveaux des deux groupes de courbes est respectivement de 23 meV et 12 meV, il n'est plus que de 5 meV pour une boîte quantique de 30 Å de rayon. Par rapport aux incertitudes liées

à la forme véritable du nanocristal et à l'ensemble des paramètres physiques réels, nous pouvons donc en conclure que l'approximation « classique » de la masse effective est suffisamment précise pour être utilisée dans le calcul de la structure électronique de boîtes quantiques dont le rayon est supérieur à 15 Å.

Toutefois, si la méthode de la masse effective offre des avantages indéniables en termes de rapidité de calcul, nous venons aussi de montrer qu'elle possède des limites. Elle se révèle ainsi incapable, de par son principe, de décrire la structure fine des boîtes quantiques de silicium de rayon inférieur à 12 Å, dans lesquelles l'écart entre les sous-niveaux devient relativement important (cf. Fig. 7.17). Pour des nanocristaux suffisamment petits, il devient même impossible de séparer les niveaux en deux groupes distincts.

V Approximation de la masse effective isotrope moyenne

V-A Position du problème

Dans les deux derniers chapitres, nous avons négligé l'influence du caractère anisotrope de la masse effective dans les équations de Schrödinger. Cette hypothèse était guidée par le fait, qu'expérimentalement, il était impossible de maîtriser la direction de croissance des nanocristaux. Nous avons alors remplacé le tenseur de masse effective $[M]$ par une masse effective moyenne isotrope, définie comme la moyenne harmonique des deux masses transverses et de la masse longitudinale

$$\frac{1}{m_{\text{Si}}} = \left\langle \frac{1}{m} \right\rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right) . \quad (7.55)$$

$m_{\text{Si}} \simeq 0.27 m_{\bar{e}}$

Dans ce chapitre, entièrement dédié à l'approximation de la masse effective, il paraît nécessaire d'examiner l'erreur commise en faisant une telle hypothèse.

V-B Validité de l'approximation

Dans un premier temps, examinons les valeurs des deux premiers niveaux d'énergie du cuboctaèdre étudié dans les sections précédentes. Ces valeurs sont calculées, soit à partir de l'équation de Schrödinger tenant compte du tenseur de masse effective $[M]$ (Eq. (7.53)), soit à partir de l'équation de Schrödinger où ce tenseur a été remplacé par la masse effective moyenne m_{Si} .

Comme l'illustre la figure 7.18, le niveau fondamental de la boîte est correctement reproduit. En revanche, la méthode usant de la masse effective moyenne isotrope surestime fortement l'emplacement du premier niveau excité. En réalité, ceci s'explique parfaitement par le fait que le premier niveau excité privilégie une direction spécifique de l'espace. Cette direction correspond à un niveau d'énergie le plus bas possible : il est par conséquent naturel qu'un tel niveau « choisisse » la direction dans laquelle la masse des électrons est la plus élevée (*i.e.* m_l). La masse effective moyenne isotrope étant plus petite que m_l , on ne peut qu'aboutir à une valeur de premier niveau excité plus importante que prévu.

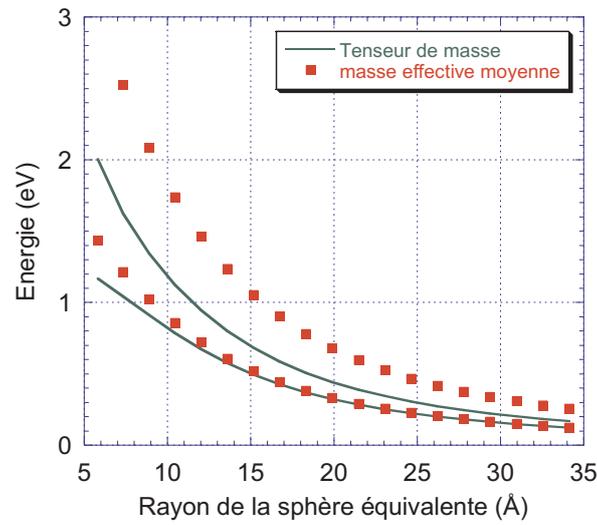


FIG. 7.18. Premier et second niveaux d'énergie d'une boîte cuboctaédrique en fonction de sa taille. Ces niveaux sont calculés, soit en tenant compte de l'anisotropie du tenseur de masse effective, soit en utilisant l'approximation de la masse effective isotrope.

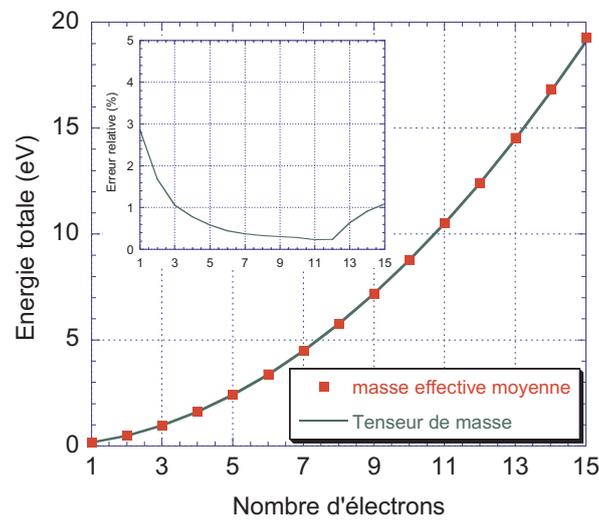


FIG. 7.19. Énergie totale du niveau fondamental d'une boîte quantique en silicium sphérique de 30 Å de rayon en fonction du nombre d'électrons confinés. Cette énergie est calculée soit en tenant compte de l'anisotropie du tenseur de masse effective, soit en utilisant l'approximation de la masse effective isotrope.

Quel sera l'impact d'un tel effet sur les boîtes quantiques semi-conductrices dans le cadre d'une application « blocage de Coulomb » ? En fait, l'influence de l'hypothèse de masse isotrope est relativement restreinte puisque le mode de fonctionnement de ces dispositifs repose principalement sur l'énergie du niveau fondamental de la boîte quantique. De plus, si nous examinons la figure 7.19, où est tracée l'énergie totale du gaz d'électrons dans une boîte quantique sphérique en silicium de 30 Å de rayon, en fonction du nombre d'électrons confinés et de la méthode employée (avec ou sans tenseur de masse), nous remarquons que le niveau fondamental du gaz ne dépend que peu de l'hypothèse de masse isotrope. En réalité, le nombre d'électrons remplissant le niveau fondamental de la boîte est tellement important qu'il masque les erreurs commises sur la valeur du second niveau d'énergie. Néanmoins, si nous sommes amenés à tenir compte du passage éventuel, par effet tunnel, des électrons à travers l'un des niveaux excités de la boîte, nous nous heurterons aux limites de l'approximation de la masse isotrope. Dans un tel cas, le problème consistera à déterminer expérimentalement les directions des différents plans cristallins des nanocristaux afin de réaliser des simulations plus fines.

Au terme de cette partie, nous sommes maintenant capables de décrire les différents états accessibles aux électrons dans des boîtes quantiques en silicium (et plus généralement semi-conductrices), tout en ayant cerné les limites des différents modèles employés. Bien que l'étude des propriétés intrinsèques des boîtes quantiques recèle encore nombre de questions fondamentales, notamment en ce qui concerne les phénomènes liés à la relaxation des électrons placés sur les états excités et aux phonons, nous allons maintenant entamer la partie traitant de la dynamique des porteurs, au sein des dispositifs à blocage de Coulomb..

Troisième partie

Étude du transport dans le cadre du blocage de Coulomb

Chapitre 8

Théorie de l'hamiltonien de transfert tunnel

I Le modèle de l'hamiltonien de transfert

I-A Introduction

IL EXISTE deux grandes façons de traiter le phénomène d'effet tunnel. La première, abondamment décrite dans les manuels de mécanique quantique du premier cycle, consiste à étudier les états propres de l'hamiltonien du système constitué par la barrière tunnel et d'en déduire une probabilité de transmission à partir de courants de probabilité (cf. Fig 8.1). Cette méthode est exacte dans le sens où elle ne fait appel, dans son principe, à aucune approximation pour mener au résultat final. Cependant, elle reste limitée pour des raisons pratiques (et non théoriques !) à des cas simples où, notamment, les particules sont considérées comme indépendantes et la barrière de potentiel unidimensionnelle.

La deuxième technique, qui fut originellement imaginée par J. R. OPPENHEIMER [119] afin de décrire l'ionisation, par effet tunnel, de l'atome d'hydrogène soumis à un champ électrique (effet Stark), puis formalisée par J. BARDEEN [114] est, quant à elle, basée sur la théorie des perturbations dépendant du temps. Dans ce formalisme, les états initial

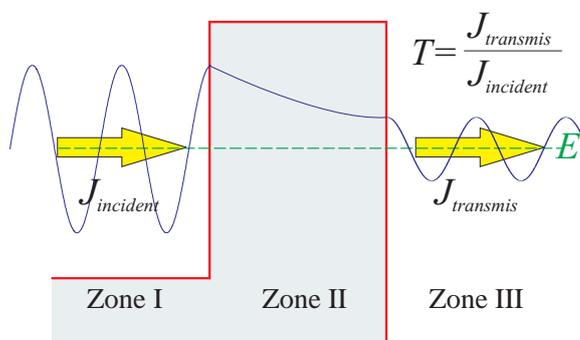


FIG. 8.1. Définition classique du coefficient de transmission à travers une barrière tunnel unidimensionnelle.

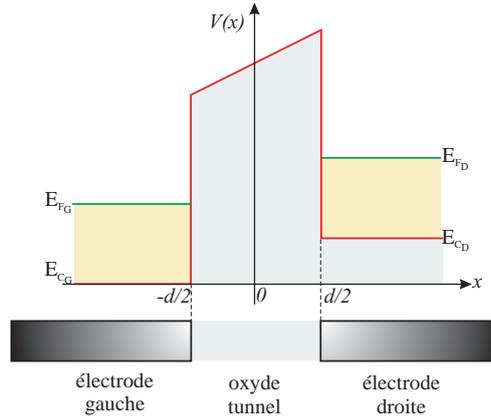


FIG. 8.2. Système unidimensionnel simple, composé de deux électrodes métalliques séparées par un oxyde tunnel.

(avant effet tunnel) et final (après effet tunnel) de la particule correspondent à des états propres de deux hamiltoniens différents (\mathcal{H}_I en zone I et \mathcal{H}_{III} en zone III). Le passage par effet tunnel devient alors une conséquence de la perturbation, engendrée par la barrière tunnel. Le gros désavantage de cette méthode réside dans le fait, qu'étant basée sur un traitement perturbatif, elle ne peut être employée que dans la limite des faibles probabilités de passage tunnel. Néanmoins, dans le cadre de l'étude des dispositifs à blocage de Coulomb où les barrières sont justement réalisées de manière laisser passer uniquement les électrons un par un, cette méthode se révèle particulièrement bien adaptée. Ce modèle est notamment utilisé, avec succès, dans l'étude du transport par effet tunnel entre deux électrodes supraconductrices [117], dans la théorie du microscope à effet tunnel [115, 122], voire dans le calcul du courant tunnel de grille des transistors MOSFET [116].

I-B Première approche de l'hamiltonien de transfert

Considérons un système unidimensionnel simple, constitué de deux électrodes séparées par un oxyde permettant le passage des électrons par effet tunnel (Fig. 8.2) ; la référence de l'axe des abscisses ($x = 0$) est choisie au milieu de la barrière. Le principe de la théorie de l'hamiltonien tunnel repose, tout d'abord, sur la séparation du système global initial en deux sous-systèmes indépendants. Dans notre cas :

- \mathcal{H}_G représente l'hamiltonien décrivant l'électrode de gauche ($x < 0$) dont les états propres et les énergies propres sont donnés par l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}_G |\Phi_G^n\rangle = \mathcal{E}_G^n |\Phi_G^n\rangle ; \quad (8.1)$$

- \mathcal{H}_D représente l'hamiltonien décrivant l'électrode de droite ($x > 0$) dont les états et énergies propres sont donnés par

$$\mathcal{H}_D |\Phi_D^n\rangle = \mathcal{E}_D^n |\Phi_D^n\rangle . \quad (8.2)$$

L'hamiltonien du système global s'écrit, quant à lui,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_G + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_T, \quad (8.3)$$

où \mathcal{H}_T correspond à la perturbation liée à la présence de la barrière : on le nomme *l'hamiltonien de transfert* (ou encore l'hamiltonien tunnel).

Le formalisme de la seconde quantification [136, 137] permet de rendre particulièrement transparent (peut-être même trop !) le modèle de l'hamiltonien de transfert. En notant¹ [118, 45]

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_G + \mathcal{H}_D = \sum_{\vec{k}_G} \mathcal{E}_{\vec{k}_G}^G a_{\vec{k}_G}^\dagger a_{\vec{k}_G} + \sum_{\vec{k}_D} \mathcal{E}_{\vec{k}_D}^D b_{\vec{k}_D}^\dagger b_{\vec{k}_D}, \quad (8.4)$$

nous avons

$$\mathcal{H}_T = \sum_{\vec{k}_G, \vec{k}_D} T_{\vec{k}_G \vec{k}_D} b_{\vec{k}_D}^\dagger a_{\vec{k}_G} + \sum_{\vec{k}_D, \vec{k}_G} T_{\vec{k}_D \vec{k}_G} a_{\vec{k}_G}^\dagger b_{\vec{k}_D} \quad (8.5)$$

avec :

- a^\dagger (resp. a) l'opérateur création (resp. annihilation) lié à l'hamiltonien \mathcal{H}_G dans la base de ses états propres,
- b^\dagger (resp. b) l'opérateur création (resp. annihilation) lié à l'hamiltonien \mathcal{H}_D dans la base de ses états propres,
- et $T_{\vec{k}_G \vec{k}_D} = \langle \vec{k}_D | \mathcal{H}_T | \vec{k}_G \rangle$, qualitativement lié à la « transparence » de la barrière vue par un électron allant de la gauche vers la droite.

La probabilité de transition, par unité de temps, d'un état $|\vec{k}_G\rangle$ à gauche (issu d'un continuum d'états) vers un état $|\vec{k}_D\rangle$ à droite (également issu d'un continuum d'états), est alors donnée par la méthode des perturbations dépendant du temps ; c'est-à-dire par la règle d'or de Fermi [134] (\mathcal{H}_T étant une perturbation constante indépendante du temps)

$$\delta^2 \mathcal{P}_{\vec{k}_G \rightarrow \vec{k}_D} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}_D | \mathcal{H}_T | \vec{k}_G \rangle \right|^2 \delta(\mathcal{E}_D - \mathcal{E}_G) \rho_D(\mathcal{E}_D) \rho_G(\mathcal{E}_G) d\mathcal{E}_D d\mathcal{E}_G, \quad (8.6)$$

où $\rho_{D/G}(\mathcal{E})$ désigne la densité d'états dans l'électrode considérée. En introduisant la répartition énergétique des électrons dans chacune des électrodes *via* la statistique de Fermi-Dirac

$$f_{D/G}(\mathcal{E}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mathcal{E} - E_{FD/G}}{k_B T}\right)}, \quad (8.7)$$

nous pouvons calculer la fréquence de passage d'un électron par effet tunnel d'un état quelconque de l'électrode de gauche vers un état quelconque de l'électrode de droite. Cette fréquence, notée $\Gamma_{G \rightarrow D}$, et appelée *fréquence de transition tunnel* s'écrit

$$\Gamma_{G \rightarrow D} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_G(\mathcal{E}_G) f_G(\mathcal{E}) \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}_D | \mathcal{H}_T | \vec{k}_G \rangle \right|^2 \delta(\mathcal{E}_D - \mathcal{E}_G) [1 - f_D(\mathcal{E})] \rho_D(\mathcal{E}_D) d\mathcal{E}_D \right\} d\mathcal{E}_G. \quad (8.8)$$

1. Attention, l'expression (8.4) n'est valable que dans le cas où les hamiltoniens \mathcal{H}_G et \mathcal{H}_D représentent l'énergie totale de N particules *indépendantes*. Ainsi, cette expression, bien qu'utilisée parfois par certains auteurs dans le cadre du blocage de Coulomb, devient, notamment, totalement fautive dans le cas des boîtes quantiques contenant N électrons. Dans ces systèmes, l'existence de l'interaction électrostatique entre les électrons induit la présence d'un opérateur à deux corps de sorte que $\mathcal{H}_{\text{dot}} = \sum_k \mathcal{E}_k a_k^\dagger a_k + \sum_{klmn} \mathcal{O}_{klmn} a_k^\dagger a_l^\dagger a_m a_n$ (dans la base des états propres de l'hamiltonien privé de l'interaction entre les électrons).

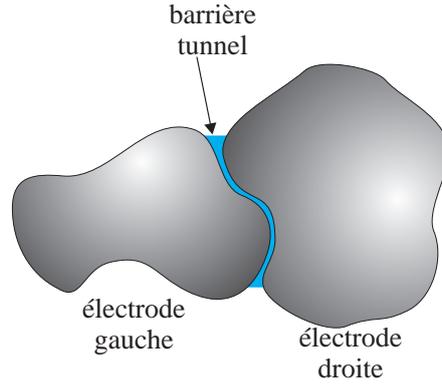


FIG. 8.3. Schématisation du système : deux électrodes, délimitant deux domaines (celui de gauche et celui de droite), sont séparées par une barrière tunnel.

Néanmoins, afin de rester dans le cadre de l'approximation de la règle d'or de Fermi, la méthode exposée ici ne reste valable que dans le cas où la perturbation est suffisamment faible : il ne faut donc pas que les états propres de l'électrode de gauche aient une trop grande influence sur les états propres de l'électrode de droite, et *vice-versa*. En pratique, cela signifie que la barrière doit être suffisamment « imperméable » et que le taux de transfert par effet tunnel soit « faible » (comme nous le verrons plus loin de façon plus quantitative).

I-C Position du problème

Si la théorie développée précédemment semble intuitive et naturelle, tout ceci se révèle pour le moins trompeur ! En effet, derrière ces raisonnements simples se cachent nombre d'approximations et de sous-entendus. Par ailleurs, la description devenant très formelle, nous voyons mal comment connaître, voire estimer, l'élément de matrice

$$T_{\vec{k}_G \vec{k}_D} = \langle \vec{k}_D | \mathcal{H}_T | \vec{k}_G \rangle, \quad (8.9)$$

et comment évaluer le domaine de validité de l'expression de la fréquence de transition (8.8).

Examinons, à présent, les quelques problèmes, déjà soulevés par des auteurs comme RICHARD E. PRANGE [120, 121], générés par cette approche. À cette fin, nous divisons, comme le montre la figure 8.3, le système global, décrivant la barrière tunnel, en deux sous-systèmes indépendants, l'un décrivant l'électrode de gauche d'hamiltonien \mathcal{H}_G (états propres $\{|\Phi_G^n\rangle\}_n$), l'autre, l'électrode de droite d'hamiltonien \mathcal{H}_D (états propres $\{|\Phi_D^m\rangle\}_m$). Par définition,

- l'ensemble des états $\{|\Phi_G^n\rangle\}_n$ doit former une base complète de \mathcal{H}_G , c'est-à-dire que tout état possible de l'électrode de gauche peut être décrit comme une combinaison linéaire de ces états de base.
- De même, $\{|\Phi_D^m\rangle\}_m$ doit former une base complète de \mathcal{H}_D .

En outre, pour pouvoir écrire que l'hamiltonien non perturbé \mathcal{H}_0 vaut

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_G + \mathcal{H}_D = \sum_{\vec{k}_G} \mathcal{E}_{\vec{k}_G}^G a_{\vec{k}_G}^\dagger a_{\vec{k}_G} + \sum_{\vec{k}_D} \mathcal{E}_{\vec{k}_D}^D b_{\vec{k}_D}^\dagger b_{\vec{k}_D}, \quad (8.10)$$

il est nécessaire que \mathcal{H}_G et \mathcal{H}_D soient *indépendants* et que toute fonction d'onde $|\Phi_G^n\rangle$ soit orthogonale à toute fonction d'onde $|\Phi_D^n\rangle$. Enfin, puisque l'hamiltonien du système global s'écrit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_G + \mathcal{H}_D + \sum_{\vec{k}_G, \vec{k}_D} T_{\vec{k}_G, \vec{k}_D} b_{\vec{k}_D}^\dagger a_{\vec{k}_G} + \sum_{\vec{k}_D, \vec{k}_G} T_{\vec{k}_D, \vec{k}_G} a_{\vec{k}_G}^\dagger b_{\vec{k}_D}, \quad (8.11)$$

il faut que $\{|\Phi_G^n\rangle\}_n \cup \{|\Phi_D^m\rangle\}_m$ forme une base complète de \mathcal{H} afin de décrire tous les états possibles du système.

Pour résumer, les conditions suivantes doivent être remplies simultanément :

- $\{|\Phi_G^n\rangle\}_n$ base complète de \mathcal{H}_G ,
- $\{|\Phi_D^m\rangle\}_m$ base complète de \mathcal{H}_D ,
- $\{|\Phi_G^n\rangle\}_n \perp \{|\Phi_D^m\rangle\}_m$,
- $\{|\Phi_G^n\rangle\}_n \cup \{|\Phi_D^m\rangle\}_m$ base complète de \mathcal{H} .

Or, si $|\Phi_G\rangle$ représente un état où la particule est localisée sur l'électrode de gauche, la condition d'orthogonalité $|\Phi_G\rangle \perp |\Phi_D\rangle$ impose la nullité de $\Phi_G(\vec{r})$ sur le domaine de droite. La conséquence en est que $\{|\Phi_G^n\rangle\}_n$ ne forme plus une base complète de \mathcal{H}_G puisque les états où la fonction d'onde « déborde à droite » ne sont plus décrits. À l'inverse, si nous imposons à $\{|\Phi_G^n\rangle\}_n$ d'être une base complète de l'hamiltonien \mathcal{H}_G , alors, il existe des états tels que $\Phi_G(\vec{r})$ est non nul à droite et par conséquent les bases $\{|\Phi_G^n\rangle\}_n$ et $\{|\Phi_D^m\rangle\}_m$ ne sont plus orthogonales.

Il faut donc faire des compromis :

- soit nous imposons l'orthogonalité en sachant que la condition de complétude des bases à gauche et à droite ne sera plus remplie. Cette solution n'est pas des plus commodes puisque nous pouvons injecter dans l'électrode des électrons dont l'état n'existe peut-être pas ;
- soit nous imposons la complétude au détriment de l'orthogonalité. Nous essaierons alors d'avoir des fonctions d'onde « aussi orthogonales que possible » (nous expliciterons cette notion dans la sous-section suivante) entre les états à gauche et les états à droite. Cette solution semble la plus raisonnable.

II Théorie de l'hamiltonien tunnel

II-A Décomposition de l'hamiltonien global

Partons d'un système d'hamiltonien

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M]^{-1} \vec{\nabla} + V(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad \mathcal{H}\psi = E\psi, \quad (8.12)$$

et définissons les hamiltoniens des électrodes droite et gauche par

$$\mathcal{H}_G = -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_G]^{-1} \vec{\nabla} + V_G(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad \mathcal{H}_G \Phi_G^m = E_G^m \Phi_G^m, \quad (8.13)$$

$$\mathcal{H}_D = -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_D]^{-1} \vec{\nabla} + V_D(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad \mathcal{H}_D \Phi_D^n = E_D^n \Phi_D^n, \quad (8.14)$$

la masse des électrons étant décrite par les tenseurs de masse effective $[M]$, $[M_G]$ et $[M_D]$. Nous écrivons l'hamiltonien du système global par

$$\mathcal{H} = \Theta_G \mathcal{H}_G + \Theta_D \mathcal{H}_D, \quad (8.15)$$

où Θ_G (resp. Θ_D) est une fonction délimitant le domaine de l'électrode de gauche (resp. droite). Par définition, la fonction « domaine » Θ_G (resp. Θ_D) vaut l'unité sur le domaine de gauche (resp. droite) et est nulle partout ailleurs. Les fonctions Θ_G et Θ_D sont construites afin que

- $\Theta_G \cdot \Theta_D = 0$, c'est-à-dire que ces fonctions définissent deux domaines distincts ne possédant aucune intersection ;
- $\Theta_G + \Theta_D = 1$, c'est-à-dire que l'union des deux domaines est équivalent au système complet.

Généralement, les domaines de droite et de gauche sont choisis de telle façon à ce que leur frontière coupe la barrière tunnel en son milieu. Même s'il n'y a aucun critère d'obligation, cela permet de ne pas privilégier une électrode par rapport à l'autre.

Se pose désormais la question de la détermination de $V_G(\vec{r})$ et $V_D(\vec{r})$, à partir du potentiel $V(\vec{r})$ du système initial. Il paraît assez naturel de prendre

$$\begin{cases} V_G(\vec{r}) = V(\vec{r}) & \text{sur le domaine de gauche (i.e. si } \Theta_G = 1) \\ V_D(\vec{r}) = V(\vec{r}) & \text{sur le domaine de droite (i.e. si } \Theta_D = 1) \end{cases} \quad (8.16)$$

En ce qui concerne la valeur de $V_G(\vec{r})$ (resp. $V_D(\vec{r})$), sur le domaine de droite (resp. de gauche), nous la prenons constante et identique pour les deux électrodes :

$$\begin{cases} V_G(\vec{r}) = V_0 & \text{sur le domaine de droite} \\ V_D(\vec{r}) = 0 & \text{sur le domaine de gauche} \end{cases}, \quad (8.17)$$

où V_0 correspond à la valeur du potentiel à la frontière des deux domaines. Nous procédons de même pour le choix des différentes masses

$$\begin{cases} [M_G](\vec{r}) = \Theta_G[M](\vec{r}) + \Theta_D[M_0] \\ [M_D](\vec{r}) = \Theta_D[M](\vec{r}) + \Theta_G[M_0] \end{cases}, \quad (8.18)$$

le tenseur $[M_0]$ correspondant à la valeur du tenseur $[M]$ dans la barrière tunnel.

Remarquons que nous pouvons écrire les relations suivantes, liant \mathcal{H} , \mathcal{H}_G et \mathcal{H}_D :

$$\mathcal{H} = \Theta_G \mathcal{H}_G + \Theta_D \mathcal{H}_D \quad (8.19)$$

$$\mathcal{H}_G = \Theta_G \mathcal{H}_G + \Theta_D \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \quad (8.20)$$

$$\mathcal{H}_D = \Theta_D \mathcal{H}_D + \Theta_G \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \quad (8.21)$$

Afin de mieux appréhender cette décomposition, appliquons-la au cas de la barrière unidimensionnelle présentée en figure 8.4a, dont l'hamiltonien global s'écrit

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m(x)} \frac{d}{dx} + V(x). \quad (8.22)$$

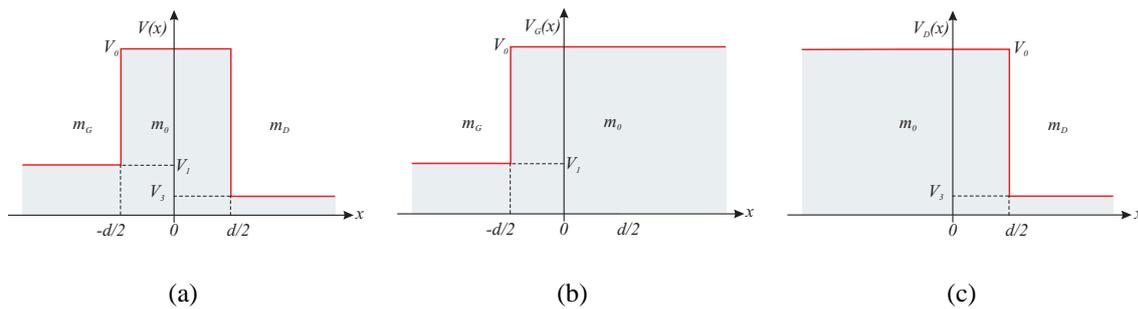


FIG. 8.4. (a) Potentiel d'une barrière unidimensionnelle et décomposition en un potentiel décrivant l'électrode de gauche (b) et l'électrode de droite (c). La référence des abscisses est prise au milieu de la barrière tunnel.

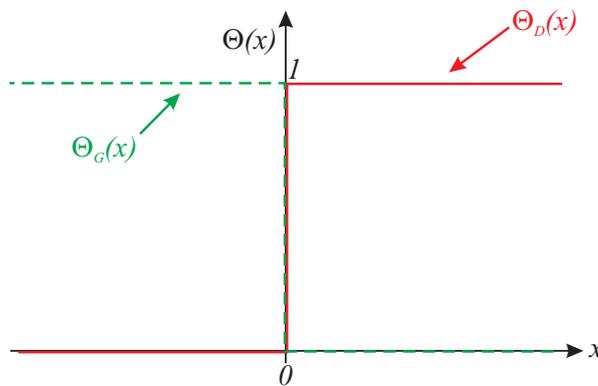


FIG. 8.5. Fonctions de domaine Θ_D et Θ_G délimitant respectivement les domaines de gauche et de droite.

Celui-ci peut se décomposer en un hamiltonien décrivant l'électrode de gauche (cf. Fig. 8.4b), identique à l'hamiltonien global sur le domaine de gauche, mais dont le potentiel et la masse sont constants sur le domaine de droite, et égaux respectivement à $V_0 = V(0)$ et à $m_0 = m(0)$. Autrement dit,

$$\mathcal{H}_G = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m_G(x)} \frac{d}{dx} + V_G(x) = \Theta_G(x) \mathcal{H} + \Theta_D(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m_0} \frac{d}{dx} + V_0 \right], \quad (8.23)$$

$\Theta_G(x)$ et $\Theta_D(x)$ étant les fonctions de domaine tracées en figure 8.5. L'hamiltonien de droite se construit de manière identique (cf. Fig. 8.4c) :

$$\mathcal{H}_D = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m_D(x)} \frac{d}{dx} + V_D(x) = \Theta_D(x) \mathcal{H} + \Theta_G(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m_0} \frac{d}{dx} + V_0 \right]. \quad (8.24)$$

Cette décomposition effectuée, il nous faut maintenant traiter de la perturbation engendrée par la barrière tunnel. Pour cela, nous allons nous inspirer de la théorie des perturbations dépendant du temps, en raison de l'évolution temporelle de la fonction d'onde des électrons, qui passe d'un état localisé dans l'électrode gauche à un état localisé dans l'électrode droite (ou *vice-versa*).

II-B Perturbations dépendant du temps

II-B.1 Équation de Schrödinger

Nous avons donc à résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \mathcal{H} |\psi\rangle. \quad (8.25)$$

À $t = 0$, $|\psi\rangle$ est dans un état propre $|\Phi_G^0\rangle$ de l'hamiltonien décrivant l'électrode gauche. À $t > 0$, après l'éventuel effet tunnel, nous recherchons la probabilité que $|\psi\rangle$ soit un état propre de l'hamiltonien décrivant l'électrode droite. Nous allons procéder d'une façon similaire à ce que nous ferions pour établir la règle d'or de Fermi [134], *i.e.* nous allons chercher $|\psi\rangle$ sous la forme

$$|\psi\rangle = \underbrace{a(t) |\Phi_G^0\rangle e^{-iE_G^0 t/\hbar}}_{\substack{\text{à } t = 0 \text{ l'électron est dans} \\ \text{un l'état propre } |\Phi_G^0\rangle \text{ de} \\ \mathcal{H}_G}} + \underbrace{\sum_n b_n(t) |\Phi_D^n\rangle e^{-iE_D^n t/\hbar}}_{\substack{\text{par effet tunnel il existe une} \\ \text{certaine probabilité de retrouver} \\ \text{l'électron dans l'état de droite}}}. \quad (8.26)$$

Bien entendu, comme à $t \leq 0$, $|\psi\rangle = |\Phi_G^0\rangle e^{-iE_G^0 t/\hbar}$, nous devons avoir

$$\text{à } t = 0 \begin{cases} a(t) = 1 \\ b_n(t) = 0 \quad \text{quel que soit } n \end{cases}. \quad (8.27)$$

Nous pouvons alors reporter l'expression de $|\psi\rangle$ de l'équation (8.26) dans l'équation de Schrödinger (8.25). De plus, nous décomposons l'hamiltonien \mathcal{H} sous la forme $\mathcal{H} = \Theta_G \mathcal{H}_G + \Theta_D \mathcal{H}_D$ de façon à faire intervenir les hamiltoniens de chacune des électrodes.

$$\begin{aligned} \left[i\hbar \frac{da(t)}{dt} + E_G^0 a(t) \right] e^{-iE_G^0 t/\hbar} |\Phi_G^0\rangle + \sum_n \left[i\hbar \frac{db_n(t)}{dt} + E_D^n b_n(t) \right] e^{-iE_D^n t/\hbar} |\Phi_D^n\rangle = \\ a(t) \Theta_G \mathcal{H}_G |\Phi_G^0\rangle e^{-iE_G^0 t/\hbar} + \sum_n b_n(t) \Theta_D \mathcal{H}_D |\Phi_D^n\rangle e^{-iE_D^n t/\hbar} \\ + \sum_n b_n(t) \Theta_G \mathcal{H}_G |\Phi_D^n\rangle e^{-iE_D^n t/\hbar} + a(t) \Theta_D \mathcal{H}_D |\Phi_G^0\rangle e^{-iE_G^0 t/\hbar} \end{aligned} \quad (8.28)$$

Pour l'instant, nous ne pouvons pas en dire davantage puisque $|\Phi_G^0\rangle$ (resp. $|\Phi_D^n\rangle$) n'est pas un état propre de $\Theta_G \mathcal{H}_G$ (resp. $\Theta_D \mathcal{H}_D$) mais de \mathcal{H}_G (resp. \mathcal{H}_D). Pour aller plus loin, nous nous servons des relations (8.20) et (8.21) liant $\Theta_G \mathcal{H}_G$ à \mathcal{H}_G , et $\Theta_D \mathcal{H}_D$ à \mathcal{H}_D :

$$\begin{cases} \mathcal{H}_G = \Theta_G \mathcal{H}_G + \Theta_D \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_0]^{-1} \vec{\nabla} + V_0 \right] \\ \mathcal{H}_D = \Theta_D \mathcal{H}_D + \Theta_G \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_0]^{-1} \vec{\nabla} + V_0 \right]. \end{cases} \quad (8.29)$$

En remplaçant $\Theta_G \mathcal{H}_G$ et $\Theta_D \mathcal{H}_D$ dans l'équation (8.28) et en sachant que

$$\begin{cases} \mathcal{H}_G |\Phi_G^0\rangle = E_G^0 |\Phi_G^0\rangle \\ \mathcal{H}_D |\Phi_D^n\rangle = E_D^n |\Phi_D^n\rangle \end{cases}, \quad (8.30)$$

l'expression (8.28) se simplifie en

$$\begin{aligned}
 & i\hbar \frac{da(t)}{dt} e^{-iE_G^0 t/\hbar} |\Phi_G^0\rangle + \sum_n i\hbar \frac{db_n(t)}{dt} e^{-iE_D^n t/\hbar} |\Phi_D^n\rangle = \\
 & a(t) \Theta_D \left\{ \mathcal{H}_D - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \right\} |\Phi_G^0\rangle e^{-iE_G^0 t/\hbar} \\
 & + \sum_n b_n(t) \Theta_G \left\{ \mathcal{H}_G - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \right\} |\Phi_D^n\rangle e^{-iE_D^n t/\hbar}
 \end{aligned} \tag{8.31}$$

II-B.2 Étude en perturbation

Avant de résoudre cette dernière équation, à l'aide de la théorie des perturbations, nous allons effectuer une première approximation. Nous faisons, ainsi, l'hypothèse que les états $|\Phi_G^0\rangle$ et $|\Phi_D^n\rangle$ sont quasi-orthogonaux, de sorte que

$$\langle \Phi_G^0 | \Phi_D^n \rangle \approx 0. \tag{8.32}$$

Rigoureusement, ceci est faux, compte tenu de ce que nous avons vu en section I-C. Toutefois, nous pouvons toujours supposer que $\langle \Phi_G^0 | \Phi_D^n \rangle$ est un petit d'ordre 2 (ce qui correspond à l'approximation de J. R. OPPENHEIMER [119]) et étudier l'équation de Schrödinger (8.31) au premier ordre, en négligeant tous les termes dont l'ordre est supérieur à un, spécialement $\langle \Phi_G^0 | \Phi_D^n \rangle$.

PROJETONS (8.31) SUR $\langle \Phi_G^0 |$

Nous négligeons donc $\langle \Phi_G^0 | \Phi_D^n \rangle$ et utilisons le fait que l'ensemble $\{|\Phi_G^0\rangle\}$ forme une base orthonormée.

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{da(t)}{dt} e^{-iE_G^0 t/\hbar} &= a(t) \left\langle \Phi_G^0 \left| \Theta_D \left\{ \mathcal{H}_D - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \right\} \right| \Phi_G^0 \right\rangle e^{-iE_G^0 t/\hbar} \\
 &+ \underbrace{\sum_n b_n(t) \left\langle \Phi_G^0 \left| \Theta_G \left\{ \mathcal{H}_G - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \right\} \right| \Phi_D^n \right\rangle e^{-iE_D^n t/\hbar}}_{\text{terme de transfert tunnel}}
 \end{aligned} \tag{8.33}$$

PROJETONS (8.31) SUR $\langle \Phi_D^k |$

De même, nous négligeons $\langle \Phi_G^0 | \Phi_D^n \rangle$ et utilisons le fait que l'ensemble $\{|\Phi_D^n\rangle\}$ forme une base orthonormée.

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{db_k(t)}{dt} e^{-iE_D^k t/\hbar} &= \underbrace{a(t) \left\langle \Phi_D^k \left| \Theta_D \left\{ \mathcal{H}_D - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \right\} \right| \Phi_G^0 \right\rangle e^{-iE_G^0 t/\hbar}}_{\text{terme de transfert tunnel}} \\
 &+ \sum_n b_n(t) \left\langle \Phi_D^k \left| \Theta_G \left\{ \mathcal{H}_G - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \right\} \right| \Phi_D^n \right\rangle e^{-iE_D^n t/\hbar}
 \end{aligned} \tag{8.34}$$

Si nous regardons de plus près les deux expressions précédentes (8.33) et (8.34), nous remarquons que les deux éléments de matrice, importants à considérer pour notre propos, sont respectivement

$$\left\{ \begin{array}{l} \left\langle \Phi_G^0 \left| \Theta_G \left\{ \mathcal{H}_G - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \right\} \right| \Phi_D^n \right\rangle \\ \text{et} \quad \left\langle \Phi_D^k \left| \Theta_D \left\{ \mathcal{H}_D - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \right\} \right| \Phi_G^0 \right\rangle \end{array} \right. \quad (8.35)$$

puisque'ils traduisent la probabilité de passage, par effet tunnel, d'un état de l'électrode droite vers un état de l'électrode gauche et *vice versa*. Comme dans la règle d'or de Fermi, nous considérons ces termes comme des petits d'ordre 1.

Les deux autres éléments de matrice des équations (8.33) et (8.34) correspondent à l'influence de l'électrode droite sur les états de l'électrode gauche et à l'influence de l'électrode de gauche sur les états de l'électrode droite. Nous pourrions négliger ces termes (c'est à dire les considérer comme des termes de second ordre), mais, nous allons voir que, même si nous considérons ces éléments de matrice comme des petits d'ordre 1, ceux-ci n'interviendront pas dans le calcul de la probabilité de transfert par effet tunnel.

Comme pour toute méthode perturbative, les coefficients $a(t)$ et $b_n(t)$ sont décomposés en puissance de λ

$$\begin{cases} a(t) &= a^0(t) + \lambda a^1(t) + o(\lambda) \\ b_n(t) &= b_n^0(t) + \lambda b_n^1(t) + o(\lambda) \end{cases}, \quad (8.36)$$

tandis que les termes matriciels du type $\langle \psi | H | \phi \rangle$ sont remplacés par $\lambda \langle \psi | H | \phi \rangle$ afin de signifier qu'il s'agit d'éléments perturbatifs d'ordre un. Ayant développé les coefficients a et b_n dans les équations (8.33) et (8.34) et après avoir négligé tous les termes d'ordre supérieur à deux, nous pouvons identifier les facteurs aux différentes puissances de λ .

À L'ORDRE 0 EN λ

$$\begin{cases} i\hbar \frac{da^0}{dt} e^{-iE_G^0 t/\hbar} = 0 \\ i\hbar \frac{db_k^0}{dt} e^{-iE_D^k t/\hbar} = 0 \quad \text{pour tout } k \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a^0 = \text{cste} = 1 & \text{car } a(0) = 1 \\ b_k^0 = \text{cste} = 0 & \text{car } b_k(0) = 0 \end{cases} \quad (8.37)$$

À L'ORDRE 1 EN λ AVEC $b_k^0 = 0$

$$i\hbar \frac{db_k^1}{dt} e^{-iE_D^k t/\hbar} = \left\langle \Phi_D^k \left| \Theta_D \left\{ \mathcal{H}_D - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \right\} \right| \Phi_G^0 \right\rangle e^{-iE_G^0 t/\hbar} \quad (8.38)$$

Nous retrouvons le même type d'équations que pour la règle d'or de Fermi [134] avec comme hamiltonien de perturbation

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = \Theta_D \left\{ \mathcal{H}_D - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] \right\}. \quad (8.39)$$

L'intégration de l'équation différentielle (8.38), en sachant que $\langle \Phi_D^k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_G^0 \rangle$ est indépendant du temps, et en supposant que le sinus cardinal est suffisamment « piqué » (cf. Ref. [134] chapitre 13), nous donne alors

$$|b_k^1|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} t |\langle \Phi_D^k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_G^0 \rangle|^2 \delta(E_G^0 - E_D^k). \quad (8.40)$$

À présent, nous sommes capables de connaître la probabilité $P_{i \rightarrow f}$ de trouver une particule partie d'un état initial $|\Phi_G^0\rangle$ de l'électrode gauche et arrivée dans un état final $|\Phi_D^k\rangle$ quelconque dans l'électrode droite à l'instant t . Celle-ci est définie par $P_{i \rightarrow f} = \langle \Phi_G^0 | \psi \rangle$ soit

$$P_{i \rightarrow f} = \left| a(t) e^{-i E_G^0 t / \hbar} \underbrace{\langle \Phi_D^k | \Phi_G^0 \rangle}_{\substack{\text{petit} \\ \text{d'ordre 2}}} + \sum_n b_n(t) e^{-i E_D^n t / \hbar} \underbrace{\langle \Phi_D^k | \Phi_D^n \rangle}_{\delta_{kn}} \right|^2. \quad (8.41)$$

Au premier ordre, nous avons donc :

$$P_{i \rightarrow f} \approx |b_k^1|^2. \quad (8.42)$$

Comme prévu à la section I-B de ce chapitre, nous retrouvons bien la règle d'or de Fermi appliquée à la transition d'un état discret initial de l'électrode gauche vers un état discret final de l'électrode droite par l'intermédiaire d'une perturbation $\mathcal{H}_{\text{pert}}$

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} t |\langle \Phi_D^k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_G^0 \rangle|^2 \delta(E_G^0 - E_D^k). \quad (8.43)$$

Notons que l'obtention d'une telle relation est soumise à quelques contraintes :

- pour pouvoir appliquer la théorie des perturbations, il ne faut pas que la probabilité de passage soit trop importante. Nous devons donc vérifier que $P_{i \rightarrow f} \ll 1$; ce qui implique la validité de la formule (8.43) uniquement sur des temps courts ;
- moins évident à satisfaire *a priori*, les bases formées par $\{|\Phi_G\rangle\}$ et $\{|\Phi_D\rangle\}$ doivent être quasi-orthogonales *i.e.* $\langle \Phi_G | \Phi_D \rangle = o(\lambda)$.

Moyennant ces quelques hypothèses, nous sommes maintenant capables d'évaluer l'élément de matrice $T_{\vec{k}_D \vec{k}_G}$ de la section I-B !

$$T_{\vec{k}_D \vec{k}_G} = \langle \Phi_D^k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_G^0 \rangle$$

$$\mathcal{H}_{\text{pert}} = \Theta_D \left\{ \mathcal{H}_D - \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_0]^{-1} \vec{\nabla} + V_0 \right] \right\}. \quad (8.44)$$

II-C Calcul de $T_{\vec{k}_G \vec{k}_D}$

Essayons de voir si nous ne pouvons pas calculer plus précisément la valeur de l'élément de matrice $M = \langle \Phi_D^k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_G^0 \rangle$ correspondant au coefficient $T_{\vec{k}_G \vec{k}_D}$ de la section I-B et dont le rôle est de quantifier la transparence de la barrière tunnel. Par définition,

$$M = \langle \Phi_D^k | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_G^0 \rangle = \iiint_{\text{espace}} \overline{\Phi_D^k}(\vec{r}) \mathcal{H}_{\text{pert}} \Phi_G^0(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (8.45)$$

avec $\mathcal{H}_{\text{pert}}$ défini à l'équation (8.44).

Le facteur Θ_D dans l'expression (8.44) de $\mathcal{H}_{\text{pert}}$ a pour effet de restreindre les bornes d'intégration de l'intégrale (8.45) sur le domaine de droite :

$$M = - \iiint_{\text{droite}} \overline{\Phi}_D^k(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0(\vec{r}) \right] \Phi_G^0(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ + \iiint_{\text{droite}} \overline{\Phi}_D^k(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_D]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_D(\vec{r}) \right] \Phi_G^0(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (8.46)$$

Or, dans le domaine de droite, nous nous situons dans « la partie barrière » de l'électrode gauche. Par conséquent, *dans le domaine de droite* (et seulement dans ce domaine), nous retrouvons l'hamiltonien \mathcal{H}_G

$$\mathcal{H}_G = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_G]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_G & \text{à gauche} \\ -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 & \text{à droite} \end{cases} \quad (8.47)$$

Nous pouvons donc écrire que, *sur le domaine de droite*,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_0]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right] |\Phi_G^0\rangle = E_G^0 |\Phi_G^0\rangle, \quad (8.48)$$

de sorte que

$$M = -E_G^0 \langle \Phi_D^k | \Phi_G^0 \rangle + \iiint_{\text{droite}} \overline{\Phi}_D^k \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right] d^3\vec{r} + \iiint_{\text{droite}} \overline{\Phi}_D^k V_D(\vec{r}) \Phi_G^0 d^3\vec{r}. \quad (8.49)$$

Il est clair que ce qui nous empêche de simplifier la formule précédente se situe au niveau du terme en $(\hbar^2/2) \vec{\nabla}[M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0$; nous préférons, par exemple, avoir la fonction d'onde Φ_D^k à la place de Φ_G^0 . Afin d'aller plus loin, nous allons donc transformer l'expression précédente à l'aide de la formule de Green (cf. annexe A section IV) appliquée aux deux intégrales suivantes (\mathcal{S} étant une surface s'appuyant sur le domaine de droite) :

$$\iiint_{\text{droite}} \overline{\Phi}_D^k \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right] d^3\vec{r} = -\frac{\hbar^2}{2} \oint_{\mathcal{S}} \overline{\Phi}_D^k [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 d\vec{S} \\ + \frac{\hbar^2}{2} \iiint_{\text{droite}} \vec{\nabla} \overline{\Phi}_D^k [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 d^3\vec{r} \quad (8.50)$$

$$\iiint_{\text{droite}} \Phi_G^0 \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla}[M_D]^{-1} \vec{\nabla} \overline{\Phi}_D^k \right] d^3\vec{r} = -\frac{\hbar^2}{2} \oint_{\mathcal{S}} \Phi_G^0 [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \overline{\Phi}_D^k d\vec{S} \\ + \frac{\hbar^2}{2} \iiint_{\text{droite}} \vec{\nabla} \Phi_G^0 [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \overline{\Phi}_D^k d^3\vec{r} \quad (8.51)$$

Si nous regardons attentivement les derniers termes respectifs des deux équations précédentes, nous nous rendons compte qu'ils sont égaux. En effet, ces termes correspondent à l'intégrale de deux produits scalaires

$$\left(\vec{\nabla} \overline{\Phi}_D^k \left| [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right. \right) \quad \text{et} \quad \left([\overline{M}_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_D^k \left| \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right. \right). \quad (8.52)$$

Or, d'après les propriétés du produit scalaire, nous avons

$$\left(\vec{\nabla} \Phi_D^k \left| [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right. \right) = \left([M_D]^{\dagger -1} \vec{\nabla} \Phi_D^k \left| \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right. \right). \quad (8.53)$$

Sachant que le tenseur de masse est un tenseur réel et symétrique, nous pouvons affirmer que

$$\left(\vec{\nabla} \Phi_D^k \left| [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right. \right) = \left(\overline{[M_D]}^{-1} \vec{\nabla} \Phi_D^k \left| \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right. \right). \quad (8.54)$$

Par conséquent, nous pouvons réécrire les relations (8.50) et (8.51) de la manière suivante

$$\begin{aligned} \iint\limits_{\text{droite}} \overline{\Phi}_D^k \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right] d^3\vec{r} &= -\frac{\hbar^2}{2} \iint\limits_S \overline{\Phi}_D^k [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 d\vec{S} \\ &+ \iint\limits_{\text{droite}} \Phi_G^0 \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \overline{\Phi}_D^k \right] d^3\vec{r} \\ &+ \frac{\hbar^2}{2} \iint\limits_S \Phi_G^0 [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \overline{\Phi}_D^k d\vec{S}. \end{aligned} \quad (8.55)$$

En remplaçant l'expression ainsi trouvée dans l'équation (8.49), nous obtenons comme nouvelle expression de M

$$\begin{aligned} M &= -E_G^0 \langle \Phi_D^k | \Phi_G^0 \rangle - \frac{\hbar^2}{2} \iint\limits_S \left[\overline{\Phi}_D^k [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 - \Phi_G^0 [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \overline{\Phi}_D^k \right] d\vec{S} \\ &+ \iint\limits_{\text{droite}} \Phi_G^0 \left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_D(\vec{r}) \right] \overline{\Phi}_D^k d^3\vec{r}. \end{aligned} \quad (8.56)$$

Étant donné que sur le domaine de droite, $\mathcal{H}_D = -(\hbar^2/2) \vec{\nabla} [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_D(\vec{r})$, nous pouvons écrire que sur ce domaine

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \cdot + V_D(\vec{r}) \right] \overline{\Phi}_D^k = E_D^k \overline{\Phi}_D^k, \quad (8.57)$$

de sorte que

$$M = (E_D^k - E_G^0) \langle \Phi_D^k | \Phi_G^0 \rangle - \frac{\hbar^2}{2} \iint\limits_S \left[\overline{\Phi}_D^k [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 - \Phi_G^0 [M_D]^{-1} \vec{\nabla} \overline{\Phi}_D^k \right] d\vec{S}. \quad (8.58)$$

D'après l'extension de la « règle d'or de Fermi » (8.43) la probabilité de transmission n'est non nulle que dans le cas où $E_D^k = E_G^0$: le premier terme de l'équation précédente est donc nul. De toute façon, nous aurions dû négliger ce terme puisque $\langle \Phi_D^k | \Phi_G^0 \rangle$ est un petit d'ordre 2 d'après l'hypothèse de quasi-orthogonalité.

Enfin, l'intégration sur une surface s'appuyant sur la totalité du domaine de l'électrode droite est inutile ; seul l'endroit où l'effet tunnel intervient nous intéresse : nous limitons donc le domaine d'intégration à la surface \mathcal{S}_B de l'électrode droite située dans la barrière tunnel. Comme dans celle-ci, le tenseur de masse $[M_D]$ est constant et équivaut au tenseur de masse $[M_B]$ de la barrière, nous obtenons finalement

$$M = \frac{\hbar^2}{2} \iint\limits_{\mathcal{S}_B} \left[\Phi_G^0 [M_B]^{-1} \vec{\nabla} \overline{\Phi}_D^k - \overline{\Phi}_D^k [M_B]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right] d\vec{S}. \quad (8.59)$$

II-D Symétrie, continums d'états et fréquence de transition

II-D.1 Symétrie des formules

Nous venons de calculer la probabilité de transmission d'un état Φ_G^0 de l'électrode gauche vers un état Φ_D^k de l'électrode droite, qu'en est-il de la probabilité de transmission d'un état Φ_D^k de l'électrode droite vers un état Φ_G^0 de l'électrode gauche ? À l'évidence, c'est très simple, il suffit d'échanger les indices G et D dans les différentes formules que nous venons d'établir. Nous trouvons alors

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} t |M_{D \rightarrow G}|^2 \delta(E_G^0 - E_D^k), \quad (8.60)$$

avec $M_{D \rightarrow G} = \langle \Phi_G^0 | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \Phi_D^k \rangle$ et $\mathcal{H}_{\text{pert}} = \Theta_G \left[\mathcal{H}_G - \left(-\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} [M_0] \vec{\nabla} \cdot + V_0 \right) \right]$. Ainsi, nous obtenons :

$$M_{D \rightarrow G} = \frac{\hbar^2}{2} \iint_{S_B} \left[\Phi_D^k [M_B]^{-1} \vec{\nabla} \bar{\Phi}_G^0 - \bar{\Phi}_G^0 [M_B]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_D^k \right] d\vec{S} = -\bar{M}_{G \rightarrow D}. \quad (8.61)$$

Soit finalement

$$\boxed{P_{D \rightarrow G} = P_{G \rightarrow D}} \quad (8.62)$$

Il est rassurant de retrouver le fait que la probabilité de transmission tunnel est identique, que l'électron aille de la droite vers la gauche ou de la gauche vers la droite.

II-D.2 Extension aux continums d'états

En appelant $\rho_{G/D}$ la densité d'états de l'électrode considérée, les différentes expressions de $P_{i \rightarrow f}$, suivant la nature (continue ou discrète) des états des électrodes, sont recensées dans la liste suivante :

- Cas d'états discrets à gauche et à droite

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} t |M|^2 \delta(E_G^0 - E_D^k) \quad (8.63)$$

- Cas d'états discrets à gauche et d'un continuum d'états à droite

$$\delta P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} t |M|^2 \delta(E_G^0 - E_D) \rho_D(E_D) dE_D \quad (8.64)$$

- Cas d'un continuum d'états à gauche et d'états discrets à droite

$$\delta P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} t |M|^2 \delta(E_G - E_D^k) \rho_G(E_G) dE_G \quad (8.65)$$

- Cas d'un continuum d'états à gauche et à droite

$$\delta^2 P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} t |M|^2 \delta(E_G - E_D) \rho_D(E_D) \rho_G(E_G) dE_G dE_D \quad (8.66)$$

Dans tous les cas, l'expression de l'élément de matrice M reste inchangée

$$M = \frac{\hbar^2}{2} \iint_{S_B} \left[\Phi_G^0 [M_B]^{-1} \vec{\nabla} \bar{\Phi}_D^k - \bar{\Phi}_D^k [M_B]^{-1} \vec{\nabla} \Phi_G^0 \right] d\vec{S} \quad (8.67)$$

II-D.3 Fréquence de transition

Nous allons maintenant définir la fréquence de transition tunnel $\Gamma_{G \rightarrow D}$, c'est-à-dire le nombre total de particules ayant traversé la barrière tunnel entre t et $t+dt$. Cette fréquence n'est autre que $dP_{i \rightarrow f}/dt$, qui représente bien la probabilité par unité de temps de passage tunnel des particules parties de l'état initial i et arrivées dans l'état final f :

$$\Gamma_{G \rightarrow D} = \sum \left(\frac{dP_{G \rightarrow D}}{dt} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{Probabilité} \\ \text{de trouver} \\ \text{une} \\ \text{particule à} \\ \text{gauche} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{Probabilité de} \\ \text{trouver une} \\ \text{place libre à} \\ \text{droite} \end{array} \right), \quad (8.68)$$

soit pour deux électrodes, gauche et droite, de niveaux de Fermi respectifs E_{FG} et E_{FD} , que nous assimilons à des continums d'états

$$\Gamma_{G \rightarrow D} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_D(E_D) \rho_G(E_G) \delta(E_G - E_D) \times f_G(E_G) \times [1 - f_D(E_D)] dE_G dE_D \quad (8.69)$$

La définition de la fréquence de transition Γ est très commode pour exprimer le courant tunnel J_{tun} traversant la barrière puisque

$$J_{\text{tun}} = -e \left[\Gamma_{G \rightarrow D} - \Gamma_{D \rightarrow G} \right]. \quad (8.70)$$

III Domaine de validité de la théorie de l'hamiltonien tunnel

III-A Définition du système

Afin de connaître les limites de la méthode de l'hamiltonien tunnel, appliquons celle-ci au cas simple de la barrière, droite unidimensionnelle asymétrique, de la figure 8.6,

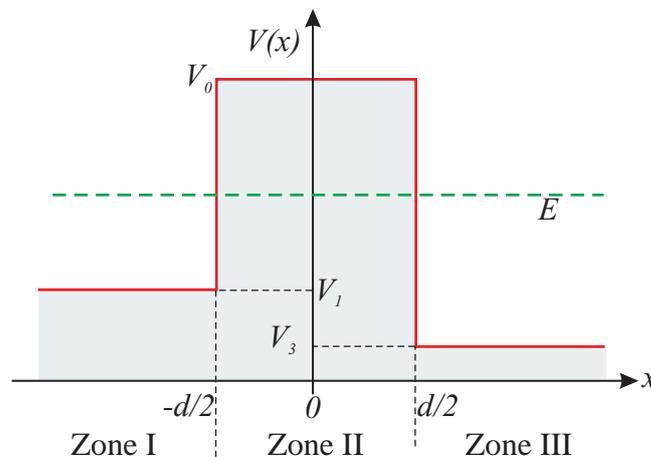


FIG. 8.6. Profil de potentiel du système: cas de la barrière droite unidimensionnelle et asymétrique.

et comparons les résultats obtenus avec la solution exacte du problème. Nous supposons, dans cette section, que les électrons possèdent une masse scalaire m , isotrope et constante, dans tout le dispositif.

III-B Solution exacte du problème

La valeur du coefficient de transmission tunnel, de la barrière tracée en figure (8.6), est bien connue des manuels de mécanique quantique. Dans un premier temps, nous résolvons l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m} \frac{d}{dx} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (8.71)$$

dans chacune des 3 zones (I, II, III) constituant le système. Nous trouvons alors

$$\begin{cases} \psi_I = C_I e^{ik_1(x+d/2)} + C'_I e^{-ik_1(x+d/2)} \\ \psi_{II} = C_{II} e^{\alpha x} + C'_{II} e^{-\alpha x} \\ \psi_{III} = C_{III} e^{ik_3(x-d/2)} + C'_{III} e^{-ik_3(x-d/2)} \end{cases} \quad (8.72)$$

avec

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_1)}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \quad \text{et} \quad k_3 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_3)}. \quad (8.73)$$

Les relations de continuité aux deux interfaces imposent

$$\begin{cases} \psi_I(-d/2) = \psi_{II}(-d/2) \\ \frac{1}{m_I} \vec{\nabla} \psi_I(-d/2) = \frac{1}{m_{II}} \vec{\nabla} \psi_{II}(-d/2) \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \psi_{II}(d/2) = \psi_{III}(d/2) \\ \frac{1}{m_{II}} \vec{\nabla} \psi_{II}(d/2) = \frac{1}{m_{III}} \vec{\nabla} \psi_{III}(d/2) \end{cases} \quad (8.74)$$

Ces conditions se résument aux équations matricielles :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ ik_1 & -ik_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_I \\ C'_I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-\alpha d/2} & e^{\alpha d/2} \\ \alpha e^{-\alpha d/2} & -\alpha e^{\alpha d/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{II} \\ C'_{II} \end{bmatrix} \quad (8.75)$$

$$\begin{bmatrix} e^{\alpha d/2} & e^{-\alpha d/2} \\ \alpha e^{\alpha d/2} & -\alpha e^{-\alpha d/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{II} \\ C'_{II} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ ik_3 & -ik_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{III} \\ C'_{III} \end{bmatrix} \quad (8.76)$$

Le taux de passage tunnel, *i.e.* le coefficient de transmission, est défini par

$$T = \frac{J_{III}^{\rightarrow}}{J_I^{\rightarrow}}, \quad (8.77)$$

où J_i^{\rightarrow} est le courant de probabilité dans la zone i , correspondant aux ondes se propageant de la gauche vers la droite et J_i^{\leftarrow} , le courant de probabilité dans la zone i correspondant aux ondes se propageant de la droite vers la gauche, avec

$$\vec{J}_i = \Re \left(\overline{\psi_i} \frac{\hbar}{im} \vec{\nabla} \psi_i \right). \quad (8.78)$$

Après calcul, nous avons

$$\vec{J}_I = \frac{\hbar}{m} k_1 (|C_I|^2 \vec{x} - |C_I'|^2 \vec{x}) = J_{\vec{x}} \vec{x} - J_{\vec{z}} \vec{x} \quad (8.79)$$

$$\vec{J}_{III} = \frac{\hbar}{m} k_1 (|C_{III}|^2 \vec{x} - |C_{III}'|^2 \vec{x}) = J_{\vec{x}} \vec{x} - J_{\vec{z}} \vec{x}. \quad (8.80)$$

Au final, nous trouvons alors

$$T = \frac{k_3}{k_1} \left| \frac{C_{III}}{C_I} \right|^2 \quad (8.81)$$

Après résolution de l'équation matricielle, nous obtenons comme expression pour le coefficient de transmission

$$T = \frac{4 \frac{k_1 k_3}{(k_1 + k_3)^2}}{1 + \frac{(\alpha^2 + k_1^2)(\alpha^2 + k_3^2)}{\alpha^2 (k_1 + k_3)^2} \sinh^2(\alpha d)}. \quad (8.82)$$

III-C Méthode de l'hamiltonien tunnel

III-C.1 Définition des hamiltoniens \mathcal{H}_G et \mathcal{H}_D

CAS DE L'HAMILTONIEN DE L'ÉLECTRODE GAUCHE

Nous modélisons l'électrode gauche par le potentiel tracé en figure 8.7 ; la frontière entre les deux domaines se situe toujours au milieu de la barrière tunnel, c'est-à-dire en $x = 0$. Nous prenons une hauteur de barrière infinie en $x = -(L_G + d/2)$: il s'agit d'une technique classique pour localiser les états dans l'électrode. Nous pourrions toujours *a posteriori* faire tendre L_G vers l'infini afin de rendre compte du véritable caractère continu des états. La masse m est, bien entendu, indépendante de la position.

La résolution de l'équation de Schrödinger, couplée aux différentes conditions aux limites et de continuité, nous donne

$$\psi_G(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < -(L_G + d/2) \\ A_G \sin [k_1(x + L_G + d/2)] & \text{si } -(L_G + d/2) \leq x < -d/2 \\ A_G \sin(k_1 L_G) e^{-\alpha(x + d/2)} & \text{si } x \geq -d/2 \end{cases} \quad (8.83)$$

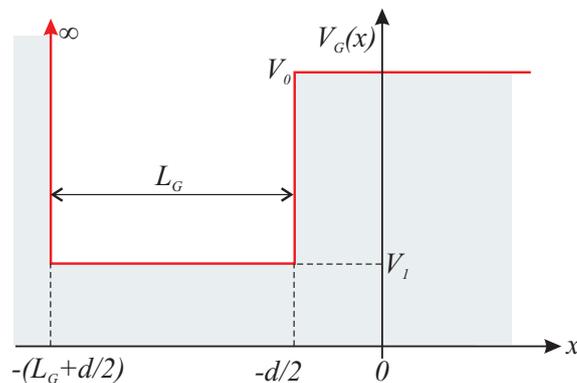


FIG. 8.7. Profil de potentiel associé à l'hamiltonien de l'électrode gauche.

où l'on a posé

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_1)} \quad \text{et} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}. \tag{8.84}$$

La condition de continuité en $x = -d/2$ nous permet de connaître les différents niveaux quantifiés dans l'électrode

$$k_1 \cos(k_1 L_G) = -\alpha \sin(k_1 L_G) \Rightarrow \boxed{\sin^2(k_1 L_G) = \frac{k_1^2}{k_1^2 + \alpha^2}} \tag{8.85}$$

Enfin, le facteur A_G est calculé de manière à normaliser ψ_G :

$$\int_{-(L_D + \frac{d}{2})}^{\infty} \bar{\psi}_G \psi_G dx = 1. \tag{8.86}$$

Nous trouvons alors

$$|A_G|^2 = \frac{2}{L_G + \sin^2(k_1 L_G) \left(\frac{\alpha}{k_1^2} + \frac{1}{\alpha} \right)}. \tag{8.87}$$

Soit, quand L_G tend vers l'infini

$$\boxed{|A_G|_{L_G \rightarrow \infty}^2 = \frac{2}{L_G}}. \tag{8.88}$$

CAS DE L'HAMILTONIEN DE L'ÉLECTRODE DROITE

De la même manière, nous modélisons l'électrode droite par le potentiel tracé en figure 8.8. Nous prenons une hauteur de barrière infinie en $x = L_D + d/2$, L_D tendant vers l'infini à la fin de notre étude.

La résolution de l'équation de Schrödinger, couplée aux différentes conditions aux limites et de continuité, nous donne

$$\psi_D(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x > L_D + d/2 \\ A_D \sin [k_3 (x - (L_D + d/2))] & \text{si } L_D + d/2 \geq x > d/2 \\ A_D \sin (k_3 L_D) e^{+\alpha(x - d/2)} & \text{si } x \leq d/2 \end{cases} \tag{8.89}$$

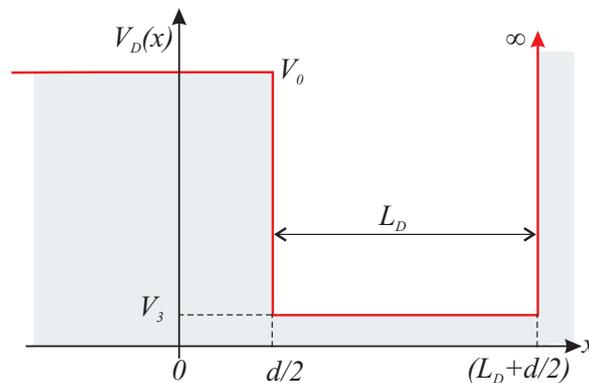


FIG. 8.8. Profil de potentiel associé à l'hamiltonien de l'électrode droite.

où nous avons posé

$$k_3 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_3)} \quad \text{et} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}. \quad (8.90)$$

La condition de continuité en $x = d/2$ nous permet de connaître les différents niveaux quantifiés dans l'électrode

$$k_3 \cos(k_3 L_D) = -\alpha \sin(k_3 L_D) \Rightarrow \boxed{\sin^2(k_3 L_D) = \frac{k_3^2}{k_3^2 + \alpha^2}} \quad (8.91)$$

Enfin, le facteur A_D est calculé de manière à normaliser ψ_D :

$$\int_{-\infty}^{L_D+d/2} \bar{\psi}_D \psi_D dx = 1. \quad (8.92)$$

Nous trouvons alors

$$|A_D|^2 = \frac{2}{L_D + \sin^2(k_3 L_D) \left(\frac{\alpha}{k_3^2} + \frac{1}{\alpha} \right)}. \quad (8.93)$$

Soit quand L_D tend vers l'infini

$$\boxed{|A_D|_{L_D \rightarrow \infty}^2 = \frac{2}{L_D}}. \quad (8.94)$$

III-C.2 Calcul de la probabilité de passage

Comme évoqué précédemment, nous avons pris des électrodes de dimension finie afin de pouvoir localiser les états dans les électrodes et déterminer une fonction d'onde. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que les électrodes sont supposées infinies et assimilables à des continus d'états. Dans ce cas, la fréquence de passage $\delta^2 W$ d'un continuum d'états à gauche (localisé à l'énergie E_G) vers un continuum d'états à droite (localisé à l'énergie E_D) s'écrit

$$\delta^2 W = \frac{d\delta^2 P}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_G(E_G) \rho_D(E_D) \delta(E_G - E_D) dE_D dE_G. \quad (8.95)$$

Le coefficient de matrice $M = \langle \psi_D | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \psi_G \rangle$ va, quant à lui, se simplifier dans le cadre de cette application unidimensionnelle

$$M = \frac{\hbar^2}{2m} \iint_S \left(\psi_G \vec{\nabla} \bar{\psi}_D - \bar{\psi}_D \vec{\nabla} \psi_G \right) d\vec{S} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\psi_G \frac{d\bar{\psi}_D}{dx} - \bar{\psi}_D \frac{d\psi_G}{dx} \right]_{x=0}. \quad (8.96)$$

Connaissant les expressions de ψ_G et ψ_D trouvées précédemment, nous avons

$$M = \frac{\hbar^2}{2m} 2\alpha \bar{A}_D A_G \sin(k_1 L_G) \sin(k_3 L_D) e^{-\alpha d}. \quad (8.97)$$

En réalité, nous avons surtout besoin de connaître $|M|^2$; nous pouvons alors remplacer $\sin^2(k_1 L_G)$ et $\sin^2(k_3 L_D)$ par les expressions (8.85) et (8.91), de même que les expressions de $|A_D|^2$ et $|A_G|^2$ par $2/L_G$ et $2/L_D$ de façon à obtenir

$$|M|^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \frac{16}{L_D L_G} \frac{\alpha^2 k_1^2 k_3^2}{(k_1^2 + \alpha^2)(k_3^2 + \alpha^2)} e^{-2\alpha d}. \quad (8.98)$$

Il peut apparaître surprenant que l'élément de matrice, qui modélise le passage tunnel, dépende de la taille des électrodes. Mais il ne faut pas oublier que c'est W et non $|M|^2$ qui quantifie la fréquence de passage tunnel ; il faut donc tenir compte de l'entrée en jeu de la densité d'états. Or, la densité d'états des électrodes, telles que nous les avons modélisées (cf. Annexe C section VII), s'écrit

$$\rho_{G/D}(E) = \frac{L_{G/D}}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{k_{1/3}}. \quad (8.99)$$

Globalement, nous constatons alors bien que W reste indépendant de la taille des deux électrodes.

III-D Comparaison entre les deux méthodes

III-D.1 Coefficient de transmission

Pour l'instant, nous avons à notre disposition une méthode exacte qui permet de calculer un coefficient de transmission $T(E)$, et la méthode de l'hamiltonien tunnel aboutissant à une probabilité de passage $P_{i \rightarrow f}$. Reste maintenant à lier ces deux représentations. Pour ce faire, nous allons calculer le coefficient de transmission T à partir de la probabilité de passage $P_{i \rightarrow f}$ issue de la théorie de l'hamiltonien tunnel. Par définition,

$$T = \frac{J_{\text{III}}}{J_{\text{I}}}, \quad (8.100)$$

Déterminons le courant de probabilité incident J_{I} et le courant de probabilité transmis J_{III} , à partir des résultats de la méthode de l'hamiltonien tunnel.

CALCUL DE J_{I}

J_{I} se calcule facilement à partir des fonctions d'onde de l'hamiltonien de l'électrode gauche. En effet, nous savons que pour $-(L_G + d/2) \leq x < -d/2$, nous avons

$$\psi_G = A_G \sin(k_1 x + \varphi_G) = \underbrace{\frac{A_G}{2i} e^{i(k_1 x + \varphi_G)}}_{\text{onde incidente } \psi_G} - \underbrace{\frac{A_G}{2i} e^{-i(k_1 x + \varphi_G)}}_{\text{onde réfléchie } \psi_G} \quad (8.101)$$

de sorte que

$$J_{\text{I}} = \Re \left(\frac{-\hbar}{\psi_G} \frac{\hbar}{im} \vec{\nabla} \psi_G \right) = \frac{\hbar}{m} k_1 \frac{|A_G|^2}{4} \quad (8.102)$$

Ayant utilisé ψ_G comme fonction d'onde décrivant l'état initial de l'électrode gauche, nous ne pouvons plus considérer cette électrode comme un continuum d'états. Nous notons alors E l'énergie associée à l'état discret de fonction d'onde ψ_G .

CALCUL DE $J_{\vec{\text{III}}}$

Le calcul de $J_{\vec{\text{III}}}$ est plus difficile : nous ne pouvons pas raisonner comme précédemment car le courant $J_{\vec{\text{III}}}$ doit être lié à la probabilité de transition. Néanmoins, en écrivant l'équation de conservation de la densité de probabilité (notée p) et en l'intégrant sur tout le domaine de gauche Θ_G , nous avons

$$\vec{\nabla} \vec{J} + \frac{\partial p}{\partial t} = 0 \Rightarrow \oint_{\text{Gauche}} \vec{J} \cdot d\vec{S} = -\frac{\partial \iiint_{\text{Gauche}} p}{\partial t} = -\frac{\partial P_{\text{Gauche}}}{\partial t}. \quad (8.103)$$

Nous constatons, alors, que P_{Gauche} représente la variation, par unité de temps, de la densité de probabilité de présence du côté gauche. La probabilité de trouver une particule dans tout l'espace étant unitaire, nous en déduisons que la somme entre la probabilité de trouver une particule à gauche (P_{gauche}) et la probabilité de passage d'un état gauche vers un état droit quelconque ($P_{i \rightarrow f}$), doit nécessairement faire un. Nous en déduisons que la valeur du flux de courant de probabilité, à travers le domaine de gauche, n'est autre que la fréquence de transition $W = \partial P_{i \rightarrow f} / \partial t$

$$\oint_{\text{Gauche}} \vec{J} \cdot d\vec{S} = -\frac{\partial(1 - P_{i \rightarrow f})}{\partial t} = \frac{\partial P_{i \rightarrow f}}{\partial t} = W. \quad (8.104)$$

Notons que le flux du vecteur densité de courant de probabilité \vec{J} , à travers la surface s'appuyant sur le domaine gauche, n'est non nul qu'au niveau de la barrière tunnel, seul endroit où les particules peuvent s'enfuir de l'électrode gauche pour aller vers l'électrode droite.

Nous sommes donc partis d'un état discret d'énergie E sur l'électrode gauche et nous arrivons sur un continuum d'états à droite. La fréquence de transition *totale*, tenant compte de l'ensemble des états, d'énergie E , de réception possibles de l'électrode droite, s'écrit

$$W = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_D(E_D) \delta(E_D - E) dE_D = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_D(E). \quad (8.105)$$

En outre, le problème étant unidimensionnel, nous avons

$$\oint_{\text{Gauche}} \vec{J} \cdot d\vec{S} = J_{\vec{\text{III}}}. \quad (8.106)$$

Soit au final

$$J_{\vec{\text{III}}} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_D(E). \quad (8.107)$$

Nous trouvons donc que la méthode de l'hamiltonien tunnel permet, elle aussi, d'accéder à la valeur du coefficient de transmission de la barrière

$$T(E) = \frac{J_{\vec{\text{III}}}}{J_{\vec{\text{I}}}} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_D(E) \times \frac{m}{\hbar k_1} \frac{4}{|A_G|^2}. \quad (8.108)$$

En utilisant les différentes propriétés (8.98), (8.88) et (8.99) le coefficient de transmission se simplifie en

$$T_{HT}(E) = 16 \frac{\alpha^2 k_1 k_3}{(k_1^2 + \alpha^2)(k_3^2 + \alpha^2)} e^{-2\alpha d}. \quad (8.109)$$

TAB. 8.1. Paramètres de la barrière Or-SiO₂-Or [129]

Travail de sortie de l'or	5 eV
Hauteur du niveau de Fermi de l'or	5.5 eV
Travail de sortie SiO ₂	0.9 eV

III-D.2 Comparaison

La résolution exacte du problème, nous avait donné pour le coefficient de transmission (8.82)

$$T_{ex}(E) = \frac{4 \frac{k_1 k_3}{(k_1 + k_3)^2}}{1 + \frac{(\alpha^2 + k_1^2)(\alpha^2 + k_3^2)}{\alpha^2 (k_1 + k_3)^2} \sinh^2(\alpha d)}. \quad (8.110)$$

Nous pouvons simplifier cette expression dans le cas où nous supposons la barrière suffisamment épaisse *i.e.* si $\alpha d \gg 1$

$$T_{\alpha d \gg 1}(E) = 16 \frac{\alpha^2 k_1 k_3}{(k_1^2 + \alpha^2)(k_3^2 + \alpha^2)} e^{-2\alpha d}, \quad (8.111)$$

l'expression obtenue étant identique à (8.109). Nous en concluons que la méthode de l'hamiltonien tunnel nous donne le même coefficient de transmission que la méthode exacte, dans le cadre de l'approximation des barrières épaisses.

Nous avons alors comparé pour un système Or-Isolant-Or, la valeur du coefficient de transmission obtenue, soit par la méthode exacte, soit par la méthode de l'hamiltonien tunnel. En figure 8.9 est représenté le profil de potentiel d'une barrière Or-SiO₂-Or dont les principales caractéristiques sont rappelées en table 8.1. La figure 8.10 montre, pour cette barrière particulière, la valeur du coefficient de transmission exacte donnée par l'équation (8.82) en fonction de l'énergie de la particule incidente et de la largeur de barrière. Signalons que, pour des énergies supérieures à la hauteur de barrière, le coefficient de transmission représente la diffusion de la particule et que le coefficient T , donné par la méthode de l'hamiltonien tunnel, n'a aucun sens.

En figure 8.11a, nous avons tracé le coefficient de transmission $T(E)$ en fonction de l'énergie des électrons incidents, pour plusieurs largeurs de barrière. La figure 8.11b affiche l'erreur relative, commise en utilisant la méthode de l'hamiltonien tunnel, et nous assure que cette méthode est plus qu'excellente (erreur inférieure à 5%), quelle que soit la largeur de la barrière, pourvu que l'énergie des particules soit relativement éloignée du haut de la barrière. C'est ce que confirme la figure 8.12 où est représenté le coefficient de transmission en fonction de la largeur de barrière pour plusieurs énergies d'électrons incidents. Notons, au passage, que nous retrouvons bien la dépendance exponentielle du coefficient T en fonction de la largeur de barrière.

Pour conclure, au vu des figures 8.11 et 8.12, la méthode de l'hamiltonien tunnel se révèle d'autant meilleure que les électrons ont une énergie éloignée du haut de la barrière (ici éloignée d'environ 2% de la hauteur de barrière totale) et que les largeurs de barrière sont suffisamment importantes (ici supérieures à 10 Å) Compte tenu des « relativement larges » barrières utilisées dans les dispositifs à blocage de Coulomb, la méthode de l'hamiltonien de transfert tunnel apparaît donc tout à fait adaptée. En outre, comme nous nous intéressons au courant tunnel *direct*, l'énergie des électrons se situe à une distance raisonnable du haut de la barrière de potentiel, là où la méthode est plus qu'acceptable.

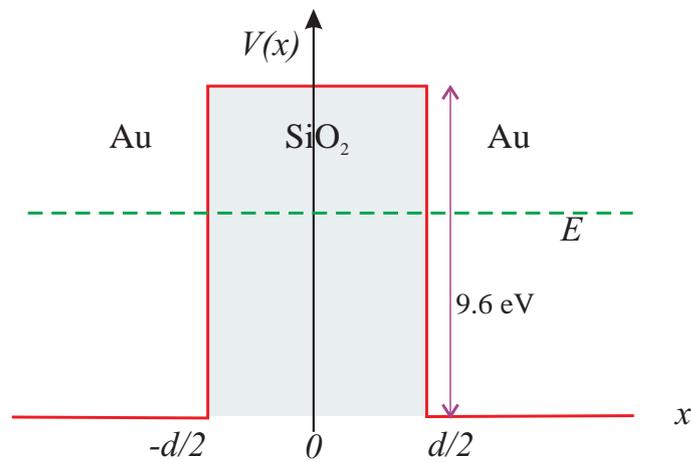


FIG. 8.9. Profil de potentiel du système étudié : deux électrodes d'or séparées par une couche d'oxyde de silicium de largeur d . La hauteur de barrière, correspondant à l'énergie séparant le bas de la bande de conduction de l'or de celle de la silice, est égale à 9.6 eV.

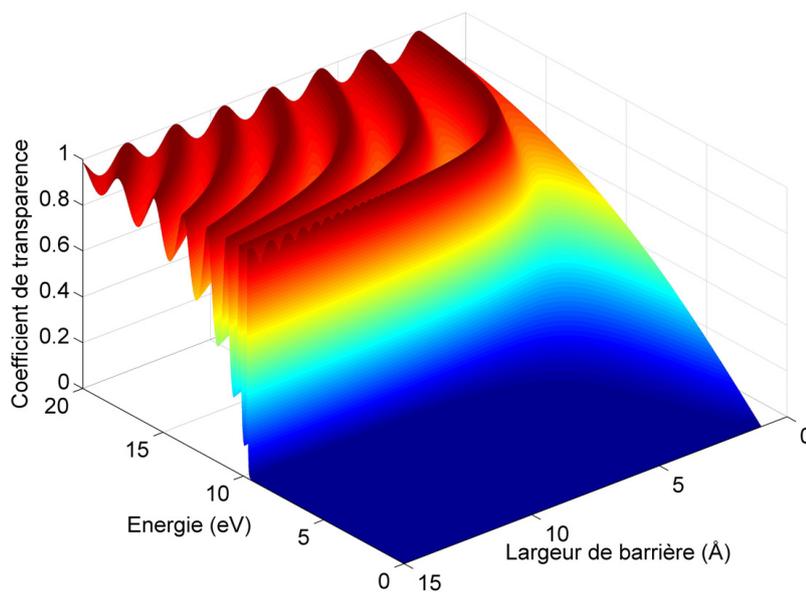


FIG. 8.10. Coefficient de transmission T de la barrière de la figure 8.9 en fonction de l'énergie E des électrons incidents et de la largeur d de barrière.

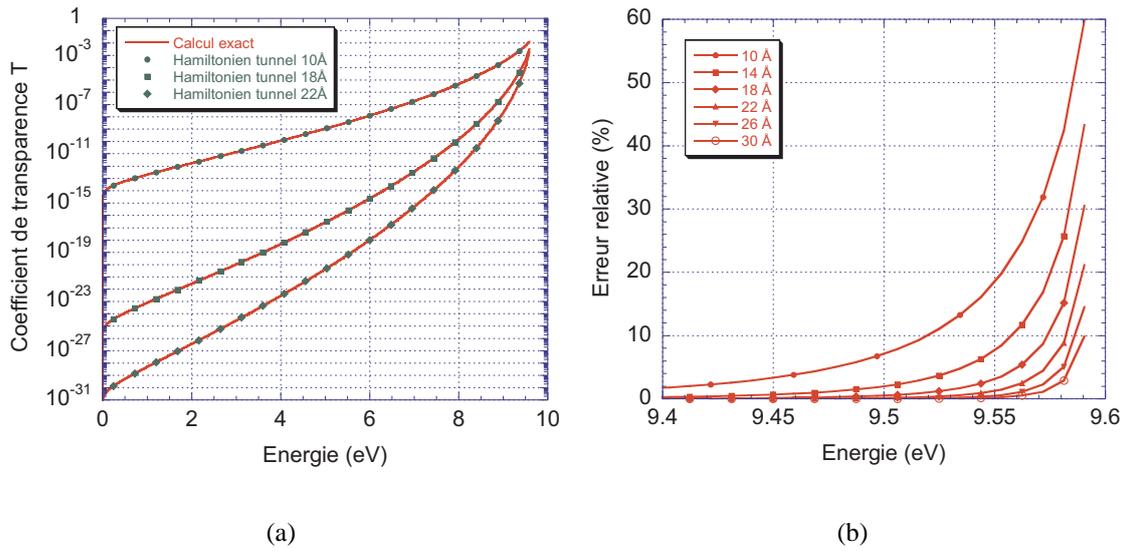


FIG. 8.11. (a) Coefficient de transmission T de la barrière de la figure 8.9, en fonction de l'énergie des électrons incidents pour plusieurs largeurs de barrière, calculé, d'une part de manière exacte (trait plein) et, d'autre part avec la méthode de l'hamiltonien tunnel (symboles). (b) Erreur relative commise en utilisant la méthode de l'hamiltonien tunnel, en fonction de l'énergie des électrons.

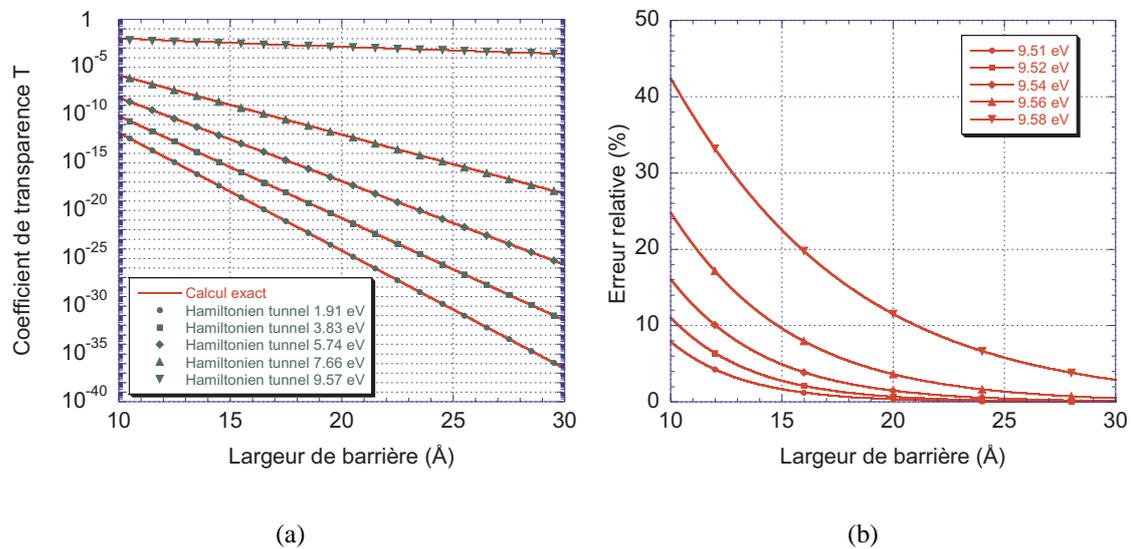


FIG. 8.12. (a) Coefficient de transmission T de la barrière de la figure 8.9, en fonction de la largeur de la barrière pour diverses énergies des électrons incidents, calculé, d'une part de manière exacte (trait plein) et, d'autre part avec la méthode de l'hamiltonien tunnel (symboles). (b) Erreur relative commise en utilisant la méthode de l'hamiltonien tunnel, en fonction de la largeur de la barrière.

IV Application : courant à travers une barrière MIM

IV-A Définition du système

Nous désirons maintenant calculer la probabilité de passage tunnel à travers une barrière de potentiel, unidimensionnelle polarisée, du type Métal–Isolant–Métal (MIM), et en déduire la valeur du courant tunnel circulant à travers celle-ci. Nous sommes donc amenés à calculer le coefficient de transmission d’une barrière dont le profil de potentiel $V(x)$ est tracé en figure 8.13. Nous conservons une masse constante le long du dispositif.

La variation de potentiel, au sein de l’oxyde, nous est donnée par la relation linéaire

$$V(x) = V_1 + V_{\text{bar}} + \frac{\bar{e}V}{d} \left(x + \frac{d}{2} \right), \quad (8.112)$$

où V_1 désigne la référence de potentiel dans la zone $x < -d/2$ et V_{bar} représente la hauteur de barrière entre la bande de conduction de l’électrode et celle de l’oxyde.

Dans toute la suite de l’étude, nous posons

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_1)} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \quad \text{et} \quad k_3 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_3)}. \quad (8.113)$$

avec V_0 , valeur du potentiel au milieu de la barrière.

IV-B Résolution du problème par la méthode de l’hamiltonien tunnel

IV-B.1 Décomposition du système et fonctions d’onde

DÉCOMPOSITION

Afin de résoudre le problème, à l’aide de la méthode de l’hamiltonien tunnel, commençons par décomposer le système de la manière illustrée en figure 8.14 ; la frontière, entre les deux domaines, se situe toujours au milieu de la barrière, en $x = 0$. Une fois encore, les électrodes sont supposées de longueur finie L_G et L_D , mais nous ferons tendre ces longueurs vers l’infini ultérieurement. La recherche des fonctions d’onde propres des

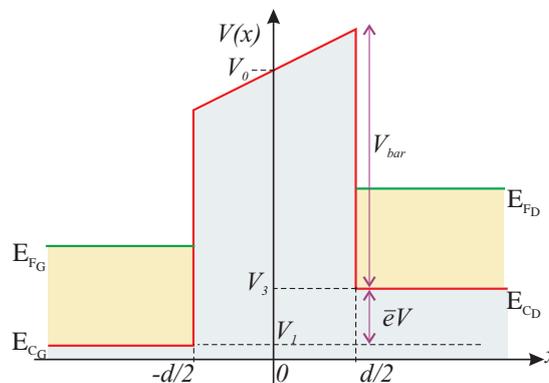


FIG. 8.13. Barrière Métal–Isolant–Métal (MIM) soumise à une différence de potentiel. Le potentiel V_{bar} représente la hauteur de barrière

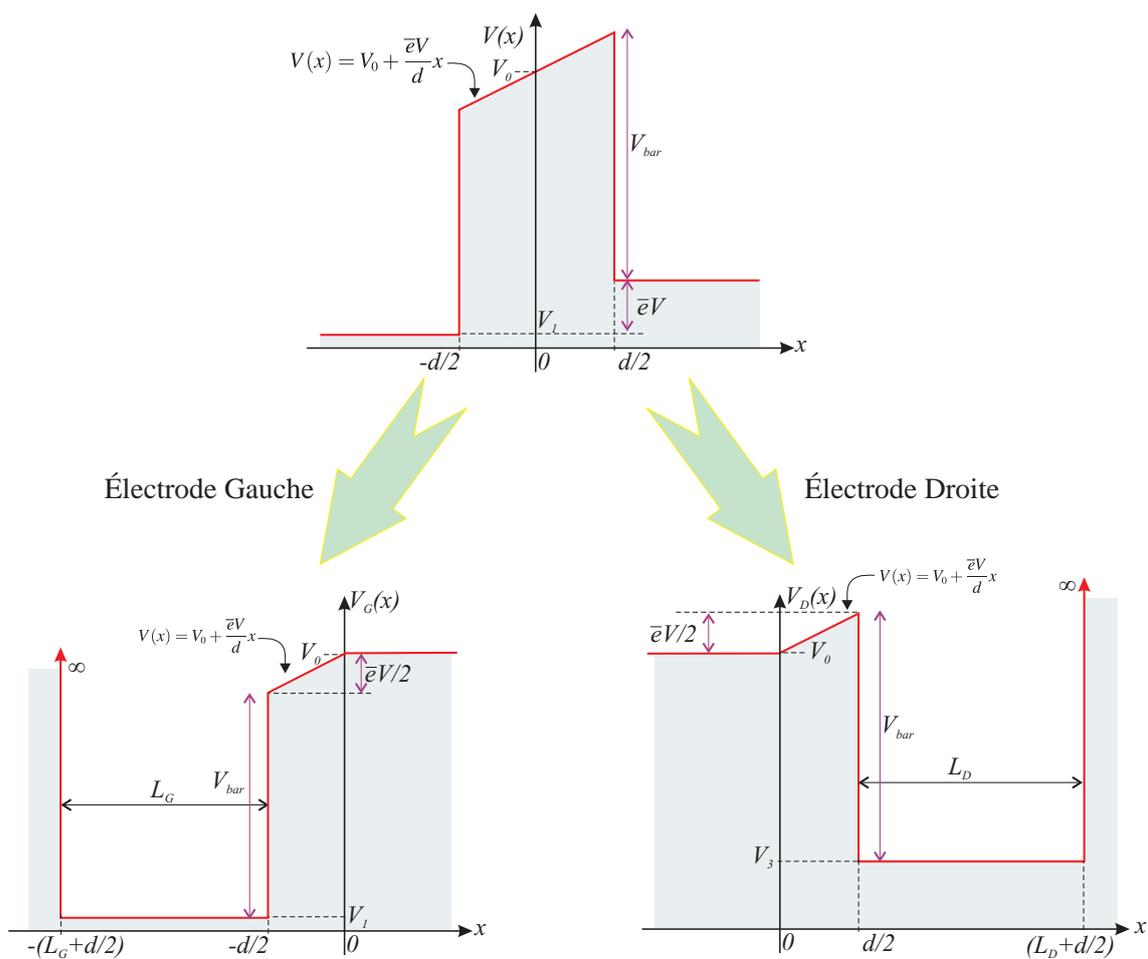


FIG. 8.14. Décomposition de l'hamiltonien de la jonction MIM polarisée en un hamiltonien décrivant l'électrode gauche, et un hamiltonien décrivant l'électrode droite.

hamiltoniens \mathcal{H}_G et \mathcal{H}_D , décrivant respectivement les électrodes gauche et droite, se révèle plus difficile que dans le cas précédent. C'est pourquoi nous usons d'une nouvelle approximation : les fonctions d'onde sont déterminées à l'aide de l'approximation WKB à l'ordre 0 (cf. annexe C section VI)

$$\psi(x) \approx \psi(0) e^{-\int_0^x \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \sqrt{V(x') - E}} dx'} \quad (8.114)$$

FONCTION D'ONDE : HAMILTONIEN DE GAUCHE

La résolution de (8.114), sur l'électrode gauche, nous donne

$$\psi_G(x) = \begin{cases} A_G \sin [k_1(x + L_G + d/2)] & \text{si } -(L_G + d/2) \leq x < -d/2 \\ A_G \sin(k_1 L_G) e^{-\alpha \frac{2d}{3\bar{e}V} \frac{1}{\sqrt{V_0 - E}} \left[\left(\frac{\bar{e}V}{d} x + V_0 - E \right)^{3/2} - \left(-\frac{\bar{e}V}{2} + V_0 - E \right)^{3/2} \right]} & \text{si } -d/2 \leq x < 0 \\ A_G \sin(k_1 L_G) e^{-\alpha \frac{2d}{3\bar{e}V} \frac{1}{\sqrt{V_0 - E}} \left[(V_0 - E)^{3/2} - \left(-\frac{\bar{e}V}{2} + V_0 - E \right)^{3/2} \right]} e^{-\alpha x} & \text{si } 0 \leq x \\ 0 \text{ sinon} & \end{cases} \quad (8.115)$$

La condition de continuité de $\vec{\nabla} \psi_G$ en $-d/2$ nous assure que

$$\sin^2(k_1 L_G) = \frac{k_1^2}{k_1^2 + \alpha^2 \left| 1 - \frac{\bar{e}V}{2(V_0 - E)} \right|}. \quad (8.116)$$

Un calcul, similaire à celui menant à l'équation (8.88), montrerait que le facteur de normalisation A_G est toujours tel que

$$|A_G|_{L_G \rightarrow \infty}^2 = \frac{2}{L_G}. \quad (8.117)$$

FONCTION D'ONDE : HAMILTONIEN DE DROITE

De la même manière, nous trouvons que

$$\psi_D(x) = \begin{cases} A_D \sin [k_3(-x + L_D + d/2)] & \text{si } L_D + d/2 \geq x > d/2 \\ A_D \sin(k_3 L_D) e^{\alpha \frac{2d}{3\bar{e}V} \frac{1}{\sqrt{V_0 - E}} \left[\left(\frac{\bar{e}V}{d} x + V_0 - E \right)^{3/2} - \left(\frac{\bar{e}V}{2} + V_0 - E \right)^{3/2} \right]} & \text{si } 0 \leq x < d/2 \\ A_D \sin(k_3 L_D) e^{\alpha \frac{2d}{3\bar{e}V} \frac{1}{\sqrt{V_0 - E}} \left[(V_0 - E)^{3/2} - \left(\frac{\bar{e}V}{2} + V_0 - E \right)^{3/2} \right]} e^{\alpha x} & \text{si } x < 0 \\ 0 \text{ sinon} & \end{cases} \quad (8.118)$$

De par la condition de continuité de $\vec{\nabla} \psi_D$ en $d/2$

$$\sin^2(k_3 L_D) = \frac{k_3^2}{k_3^2 + \alpha^2 \left| 1 + \frac{\bar{e}V}{2(V_0 - E)} \right|}. \quad (8.119)$$

Un calcul, similaire à celui menant à l'équation (8.94), montrerait que le facteur de normalisation A_D est toujours tel que

$$|A_D|_{L_D \rightarrow \infty}^2 = \frac{2}{L_D}. \quad (8.120)$$

IV-B.2 Calcul de l'élément de matrice M

Étudiant une barrière unidimensionnelle, l'élément de matrice M se résume à

$$M = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\psi_G \frac{d\bar{\psi}_D}{dx} - \bar{\psi}_D \frac{d\psi_G}{dx} \right]_{x=0}. \quad (8.121)$$

En reportant les expressions des fonctions d'onde des électrodes droite et gauche, nous trouvons alors que

$$|M|^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 |A_G|^2 |A_D|^2 4\alpha^2 \sin^2(k_1 L_G) \sin^2(k_3 L_D) \\ \times e^{-2\alpha d \frac{2(V_0 - E)}{3\bar{e}V} \left[\left(1 + \frac{\bar{e}V}{2(V_0 - E)} \right)^{3/2} - \left(1 - \frac{\bar{e}V}{2(V_0 - E)} \right)^{3/2} \right]} \quad (8.122)$$

IV-B.3 Calcul du coefficient de transmission

D'après la section III-D.1, le coefficient de transmission T peut s'écrire

$$T = \frac{\frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_D(E)}{\frac{\hbar}{4m} k_1 |A_G|^2}. \quad (8.123)$$

Dans le cas de notre barrière polarisée, cette expression est préservée puisque les calculs de J_{\downarrow} et J_{\uparrow} donneraient les mêmes résultats qu'en section III-C.2. En remplaçant alors $|M|^2$, $\rho_D(E)$ (qui reste identique à celui de la section III-C.2), $|A_G|^2$ et $|A_D|^2$ par leurs expressions respectives (8.122), (8.99), (8.117) et (8.117), nous trouvons que le coefficient de transmission de la barrière s'écrit (en faisant intervenir ρ_G)

$$T(E) = 4\pi^2 |M|^2 \rho_D(E) \rho_G(E) \quad (8.124)$$

Soit

$$T(E) = \frac{16k_1 k_3 \alpha^2}{\left[k_1^2 + \alpha^2 \left| 1 - \frac{\bar{e}V}{2(V_0 - E)} \right| \right] \left[k_3^2 + \alpha^2 \left| 1 + \frac{\bar{e}V}{2(V_0 - E)} \right| \right]} \times e^{-2\alpha d \frac{2(V_0 - E)}{3\bar{e}V} \left[\left(1 + \frac{\bar{e}V}{2(V_0 - E)} \right)^{3/2} - \left(1 - \frac{\bar{e}V}{2(V_0 - E)} \right)^{3/2} \right]} \quad (8.125)$$

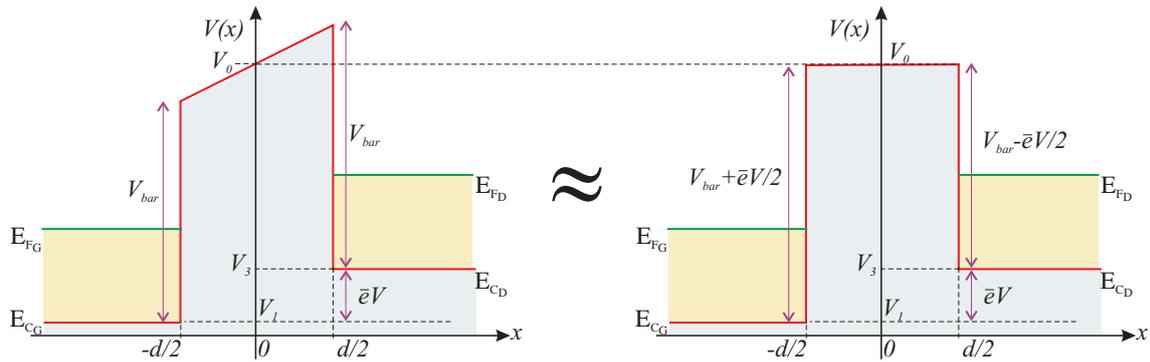


FIG. 8.15. Approximation de la barrière triangulaire en une barrière rectangulaire : la hauteur de la barrière rectangulaire correspond au potentiel moyen, le long de la partie linéaire de la barrière triangulaire.

REMARQUE

Si nous supposons que $\bar{e}V/2 \ll V_0 - E$ (c'est-à-dire si $V_{bar} \gg E$ (cf. Fig. 8.15) puisque la hauteur de barrière V_{bar} est reliée à V_0 par la relation $V_0 = V_{bar} + \bar{e}V/2$), nous pouvons faire un développement limité des termes en $1 + \bar{e}V/2(V_0 - E)$

$$\left(1 - \frac{\bar{e}V}{2(V_0 - E)}\right)^{3/2} \approx 1 - \frac{3\bar{e}V}{4(V_0 - E)} \quad (8.126)$$

$$\left(1 + \frac{\bar{e}V}{2(V_0 - E)}\right)^{3/2} \approx 1 + \frac{3\bar{e}V}{4(V_0 - E)} \quad (8.127)$$

de sorte que

$$T(E) \approx 16 \frac{\alpha^2 k_1 k_3}{(k_1^2 + \alpha^2)(k_3^2 + \alpha^2)} e^{-2\alpha d}. \quad (8.128)$$

Nous retrouvons ainsi la transmission d'une barrière rectangulaire dont la hauteur est égale à $V_{bar} + \bar{e}V/2$ d'un côté et à $V_{bar} - \bar{e}V/2$ de l'autre. En d'autres termes, si l'énergie des particules est suffisamment petite devant la hauteur de barrière, ce qui est le cas si la barrière est suffisamment haute et que la tension appliquée n'est pas trop grande, la barrière polarisée peut être approchée par une barrière rectangulaire de hauteur V_0 comme le montre la figure 8.15.

IV-B.4 D'une fréquence de transition à un courant

Nous avons vu, au début du chapitre, que la probabilité de transition *totale* de l'électrode de gauche vers celle de droite s'écrivait

$$\Gamma_{G \rightarrow D} = \int_{E_{CG}}^{+\infty} \rho_G(E_G) f_G(E_G) \left\{ \int_{E_{CD}}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_D - E_G) \rho_D(E_D) [1 - f_D(E_D)] dE_D \right\} dE_G, \quad (8.129)$$

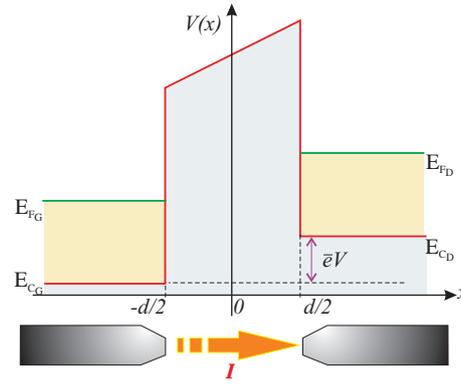


FIG. 8.16. Conventions utilisées pour le calcul du courant.

où f_G et f_D représentent respectivement les statistiques de Fermi de l'électrode gauche et de l'électrode droite :

$$f_{G/D}(E) = f(E - E_{F_{G/D}}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{F_{G/D}}}{k_B T}\right)}. \quad (8.130)$$

En utilisant la propriété de la distribution de Dirac $\delta(E_D - E_G)$, $\Gamma_{G \rightarrow D}$ se simplifie en

$$\Gamma_{G \rightarrow D} = \int_{\max(E_{CG}, E_{CD})}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_D(\mathcal{E}) \rho_G(\mathcal{E}) f_G(\mathcal{E}) [1 - f_D(\mathcal{E})] d\mathcal{E}. \quad (8.131)$$

Le courant tunnel I traversant la jonction nous est alors simplement donné par la relation (avec les conventions de signes données en figure 8.16)

$$I = -e \bar{e} [\Gamma_{G \rightarrow D} - \Gamma_{D \rightarrow G}]. \quad (8.132)$$

Comme $|M|^2$ est indépendant du sens de passage, nous en déduisons, que I peut aussi s'écrire

$$I = -e \bar{e} \int_{\max(E_{CG}, E_{CD})}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_D(\mathcal{E}) \rho_G(\mathcal{E}) [f_G(\mathcal{E}) - f_D(\mathcal{E})] d\mathcal{E}. \quad (8.133)$$

NOTION DE RÉSISTANCE TUNNEL

- À faible température, les fonctions de Fermi peuvent être considérées comme des fonctions échelons (cf. Fig. 8.17) de sorte que

$$I \approx +e \bar{e} \int_{E_{FG}}^{E_{FD}} \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_D(\mathcal{E}) \rho_G(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (8.134)$$

- À faible polarisation, les niveaux de Fermi E_{FG} et E_{FD} ne sont pas trop éloignés, de telle façon, que sur cet intervalle énergétique, nous pouvons considérer $\rho_D(\mathcal{E}) \approx$

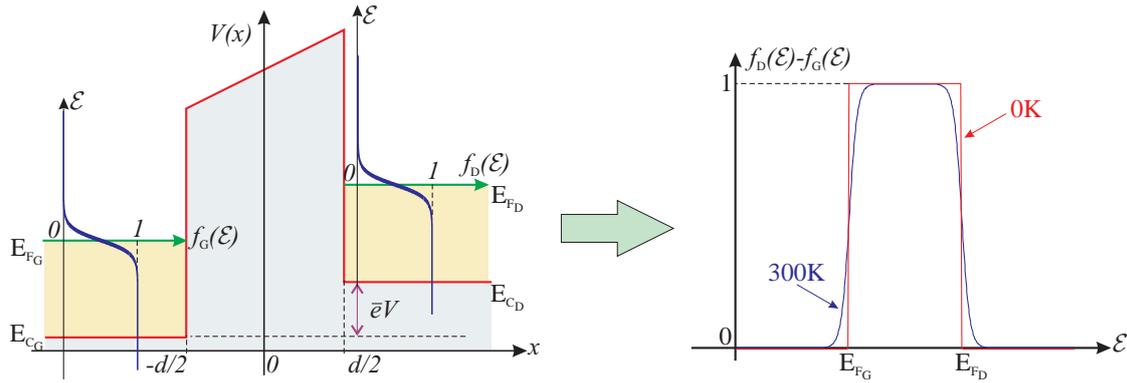


FIG. 8.17. Statistiques de Fermi dans les deux électrodes.

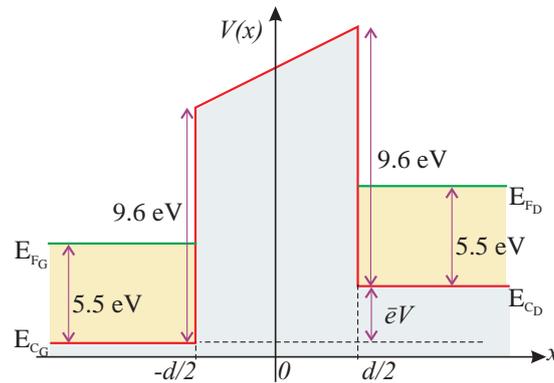


FIG. 8.18. Profil de potentiel de la jonction Or–Silice–Or simulée.

$cste \approx \rho_{D0}$, $\rho_G(\mathcal{E}) \approx cste \approx \rho_{G0}$ et $|M|^2 \approx cste$. Le courant I devient alors une fonction linéaire de la tension appliquée $V = (E_{FD} - E_{FG})/\bar{e}$

$$I = \frac{V}{R_t} \quad \text{avec} \quad R_t = \frac{\hbar}{2\pi \bar{e}^2 \rho_{D0} \rho_{G0} |M|^2}, \quad (8.135)$$

La résistance R_t est dénommée *résistance tunnel*. Tout se passe donc comme si la caractéristique courant/tension de la barrière tunnel était linéaire (*i.e.* ohmique). Cependant, cette approximation est *très* contraignante car elle suppose que $|M|^2$ est une constante, indépendante de l'énergie et de la polarisation appliquée. Or, nous avons vu, dans la section précédente en figure 8.11, que cette affirmation est loin d'être exacte (et nous constaterons, par ailleurs, les limites de cette approximation dans la sous-section suivante) !

IV-C Comparaison de la méthode de l'hamiltonien tunnel avec un calcul exact

Les différentes courbes de la section suivante vont illustrer les performances des résultats obtenus par la méthode de l'hamiltonien tunnel, à partir d'une comparaison avec une solution exacte du problème (cf. annexe C section V). Le système que nous étudions est du type Or–Silice–Or dont le profil de potentiel est tracé en figure 8.18.

En figure 8.19a, le coefficient de transmission est représenté en fonction de l'énergie des électrons incidents pour une barrière de 12 \AA . La figure 8.19b illustre, quant à elle, l'erreur commise sur ce coefficient en employant la méthode de l'hamiltonien tunnel ; la

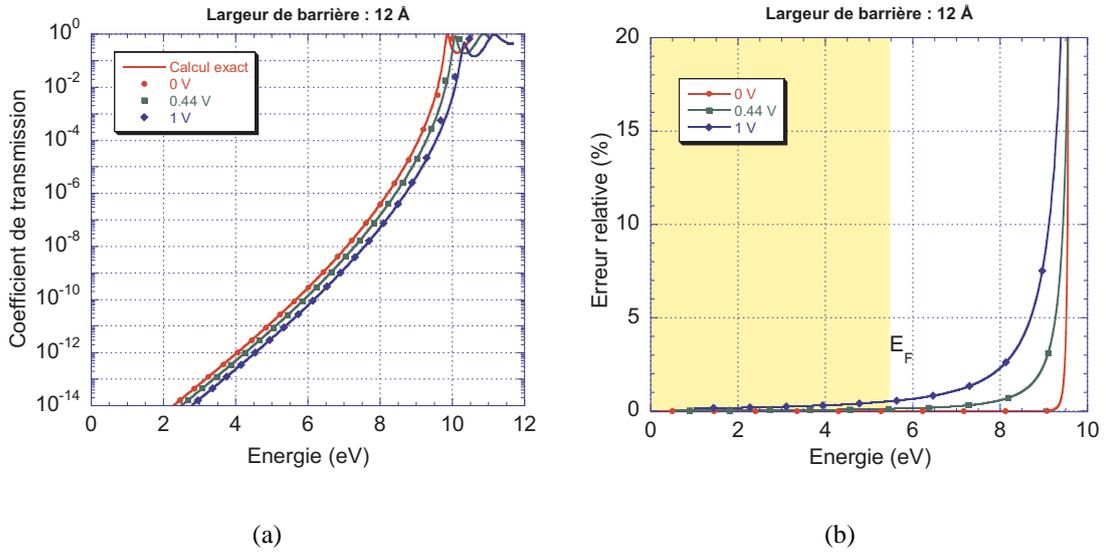


FIG. 8.19. (a) Coefficient de transmission d'une barrière de 12 Å, en fonction de l'énergie de l'électron incident et pour différentes tensions appliquées. Les résultats sont issus, soit d'une résolution exacte du problème (traits pleins), soit de la méthode de l'hamiltonien tunnel (symboles). (b) Erreur relative commise en employant la méthode de l'hamiltonien tunnel.

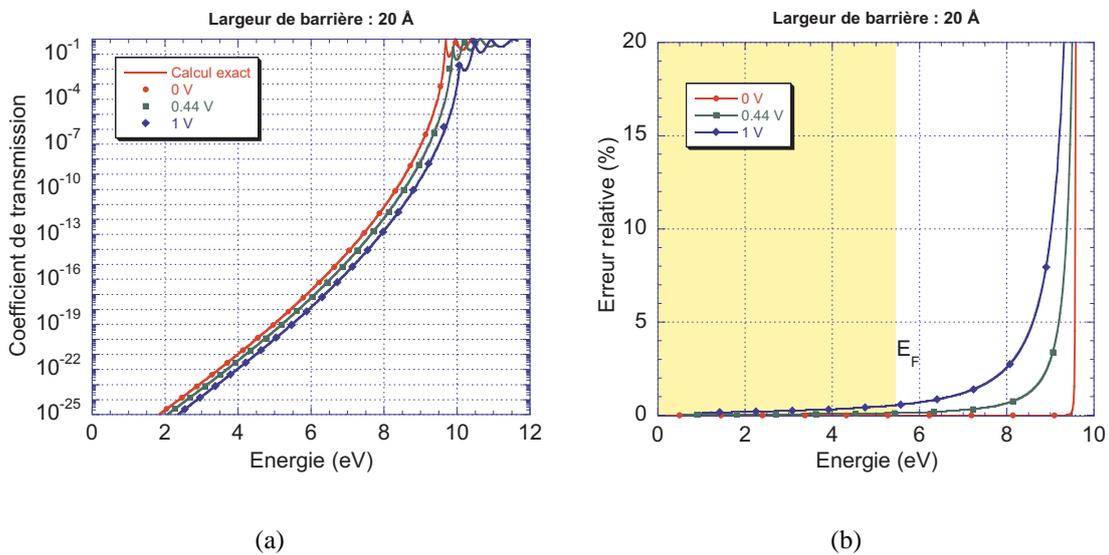


FIG. 8.20. (a) Coefficient de transmission d'une barrière de 20 Å, en fonction de l'énergie de l'électron incident et pour différentes tensions appliquées. Les résultats sont issus, soit d'une résolution exacte du problème (traits pleins), soit de la méthode de l'hamiltonien tunnel (symboles). (b) Erreur relative commise en employant la méthode de l'hamiltonien tunnel.

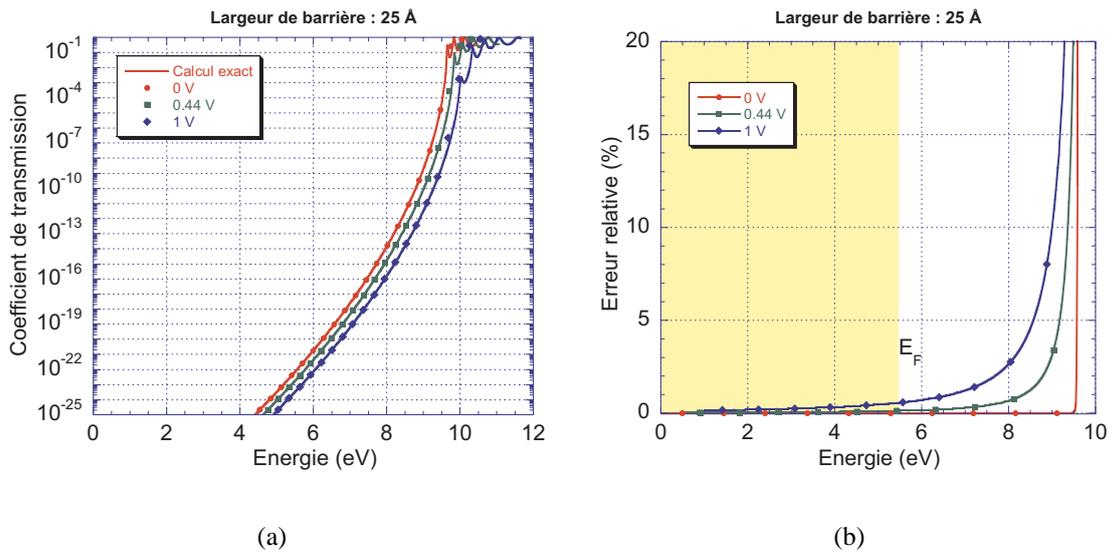


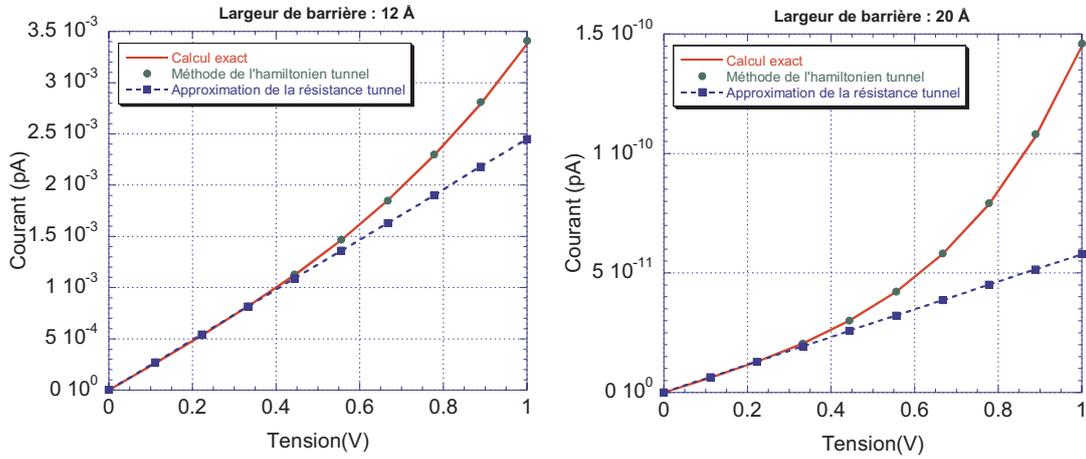
FIG. 8.21. (a) Coefficient de transmission d'une barrière de 25 Å, en fonction de l'énergie de l'électron incident et pour différentes tensions appliquées. Les résultats sont issus, soit d'une résolution exacte du problème (traits pleins), soit de la méthode de l'hamiltonien tunnel (symboles). (b) Erreur relative commise en employant la méthode de l'hamiltonien tunnel.

position du niveau de Fermi de l'électrode y est, de plus, portée. Les mêmes types de graphiques sont présentés en figures 8.20 et 8.21 pour des largeurs de barrière respectivement de 20 Å et 25 Å. Nous remarquons l'excellente performance de la méthode de l'hamiltonien tunnel : le coefficient de transmission T est donné à mieux de 5% pour des électrons dont l'énergie est éloignée (dans le pire des cas) d'environ 10% (par rapport à la hauteur totale de la barrière) du haut de la barrière.

Outre le coefficient de transmission, le courant est un critère de choix pour tester l'efficacité de la méthode de l'hamiltonien tunnel, puisque c'est à sa détermination que se destine cette méthode. Les figures 8.22a, 8.22b et 8.22c représentent donc la caractéristique courant/tension de la barrière tunnel pour des largeurs de barrière respectivement de 12 Å, 20 Å et 25 Å. Nous constatons, là encore, la parfaite adéquation des valeurs obtenues, par le biais de la méthode de l'hamiltonien tunnel (symboles), avec celles issues d'une résolution exacte du problème (traits pleins), sur les largeurs de barrière étudiées.

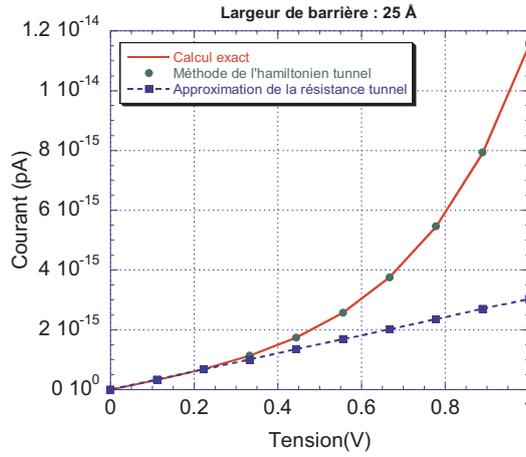
Sur ces mêmes graphiques, l'approximation de la résistance tunnel est aussi étudiée. Cette résistance a été calculée en prenant pour ρ_{D0} , ρ_{G0} et M de l'équation (8.135) leur valeur prise au niveau de Fermi E_{FG} . Cette approximation apparaît comme un développement limité au premier ordre de la caractéristique courant/tension : la résistance R_T représente, en effet, la pente à l'origine de la courbe $I(V)$. Par ailleurs, l'approche résistance tunnel, pourtant largement utilisée pour la détermination du courant dans les dispositifs à blocage de Coulomb, est d'autant moins bonne que la barrière est épaisse. Cette propriété s'explique par le fait que le coefficient de transmission et, par extension l'élément de matrice M , ont une plage de variation qui augmente avec l'épaisseur de la barrière : l'approximation $M \simeq \text{cste}$ dans l'équation (8.135) se révèle alors de moins en moins licite.

Enfin, en figures 8.23a et 8.23b, sont représentées respectivement la caractéristique



(a) 12 Å

(b) 20 Å



(c) 25 Å

FIG. 8.22. Caractéristique courant/tension $I(V)$ de la jonction Or–Isolant–Or de la figure 8.18 pour différentes épaisseurs de barrière : (a) 12 Å, (b) 20 Å et (c) 25 Å. Les résultats découlent de trois méthodes différentes : calcul exact (trait plein), méthode de l'hamiltonien tunnel (symboles) et approximation de la résistance tunnel (pointillés).

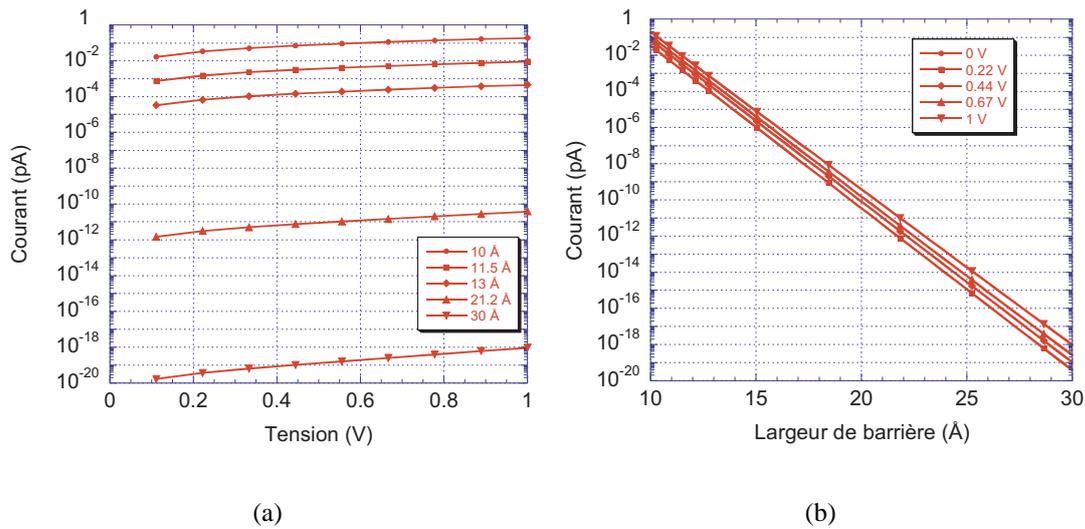


FIG. 8.23. (a) Caractéristique courant/tension $I(V)$ de la jonction Or–Silice–Or dans différents cas de largeurs de barrière. (b) Caractéristique courant/épaisseur de barrière $I(d)$ de la jonction Or–Silice–Or pour diverses tensions appliquées.

courant/tension $I(V)$ pour plusieurs largeurs de barrière et la caractéristique courant/épaisseur de barrière $I(d)$ pour différentes valeurs de tension appliquée. Nous remarquons l'extrême sensibilité du courant en tant que fonction de la largeur de barrière, en raison de sa dépendance exponentielle. La largeur de barrière deviendra donc un paramètre clé pour la simulation des dispositifs à blocage de Coulomb ; et cela, d'autant plus, que les caractérisations pratiques semblent, à l'heure actuelle, incapables de donner une estimation suffisamment précise de ce paramètre.

CONCLUSION

La méthode de l'hamiltonien tunnel se révèle donc une très bonne méthode pour le calcul du coefficient de transmission et de la caractéristique courant/tension, pourvu que les électrons proches du haut de la barrière ne jouent pas un rôle important et que la barrière soit d'épaisseur suffisante. De plus, l'erreur commise, par rapport à une résolution exacte du problème, est quasi-indépendante de la tension appliquée et de la largeur de la barrière (dans le cas où la condition de faible transparence est satisfaite).

L'approximation de la résistance tunnel est d'autant plus contestable que les tensions appliquées sont importantes, et que les barrières sont épaisses. Ceci se comprend, notamment, par le fait que le coefficient de transmission T est proportionnel à $e^{-2adg(V)}$ (g étant une fonction croissante de la tension V). Ainsi, si l'épaisseur de barrière d augmente, le terme dans l'exponentielle augmente et T devient de plus en plus dépendant de la tension ($|dT/dV|$ augmente) ; ce qui a pour effet de rendre, par là même, l'approximation de la résistance tunnel plus litigieuse.

Comme attendu, la variation du courant tunnel avec la largeur de la barrière est exponentielle. Il existe donc une forte variation du courant I en fonction de la largeur de barrière d . Compte tenu des incertitudes expérimentales sur la valeur de d , nous aurons, par conséquent, une incertitude très forte sur la valeur du courant I .

Reste maintenant à appliquer la théorie de l'hamiltonien tunnel aux dispositifs à blocage de Coulomb...

Chapitre 9

Application : blocage de coulomb dans les structures métalliques

I Introduction

FORTS de nos conclusions sur les performances de la théorie de l'hamiltonien tunnel, nous sommes maintenant à même d'y inclure les effets de blocage de Coulomb. Tel est l'objet du présent chapitre, plus spécifiquement consacré aux dispositifs métalliques ; le chapitre suivant étant, quant à lui, dévolu aux composants à semi-conducteur.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux différentes fonctions d'onde dans les électrodes métalliques en tenant compte, entre autres, de leur caractère tridimensionnel ou des variations de masse effective. Dans un second temps, ces fonctions d'onde nous serviront à déterminer les fréquences de transition de transfert tunnel dans le cadre du blocage de Coulomb. Enfin, nous verrons comment, de ces fréquences de transition, obtenir une caractéristique courant/tension. Dans cette optique, deux méthodes, très différentes dans leur principe, seront mises en œuvre : la méthode de l'équation maîtresse et la méthode Monte-Carlo.

Ce chapitre nous permettra de mieux appréhender la *théorie orthodoxe* [42, 43, 45, 46, 47] du blocage de coulomb, tout juste effleurée dans le chapitre 2.

II Étude des électrodes métalliques

II-A Objectifs

Comme dans le chapitre précédent, nous nous intéressons aux fréquences de passage tunnel des électrons d'un système Métal–Isolant–Métal, comportant une barrière tunnel d'épaisseur d , tel que celui de la figure 9.1 dans le cadre de la théorie orthodoxe du blocage de Coulomb. Les différences majeures, par rapport aux calculs effectués précédemment, résident dans le caractère tridimensionnel du dispositif et dans la variation de la masse effective des électrons dans les différents matériaux.

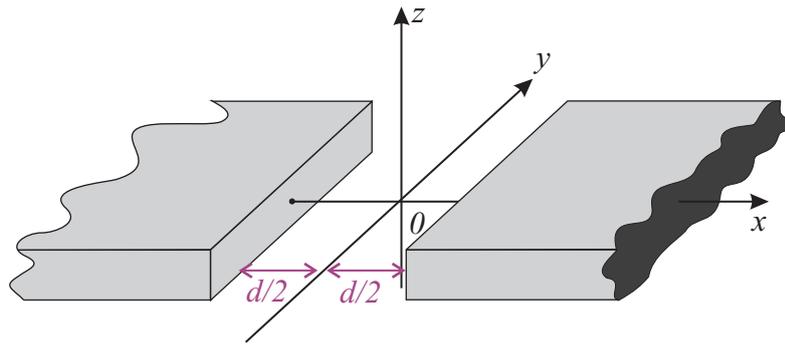


FIG. 9.1. Barrière tunnel tridimensionnelle Métal–Isolant–Métal. La référence du système d'axe passe par le milieu de la barrière tunnel située entre $x = -d/2$ et $x = d/2$.

La démarche suivie afin de résoudre le problème reste, pourtant, toujours la même :

- décomposition du système en deux sous-systèmes, l'un décrivant l'électrode gauche, l'autre l'électrode droite ;
- détermination des fonctions d'onde dans chacun de ces sous-systèmes ;
- et, enfin, calcul des fréquences de transition tunnel.

Cette section est réservée aux deux premiers points, la suivante au dernier.

II-B Fonctions d'onde dans les électrodes

II-B.1 Cas de l'électrode gauche

SYSTÈME ET POTENTIEL DE CONFINEMENT

Le sous-système associé à l'électrode gauche est représenté en figure 9.2. Comme nous l'avons dit, il nous faut décrire les électrodes de manière tridimensionnelle. Heureusement, grâce à un potentiel de confinement judicieusement choisi, une bonne partie des résultats précédents va être réutilisée. Avec les notations de la figure 9.2, l'électrode de taille $L_{xG} \times L_{yG} \times L_{zG}$ peut être décrite par le potentiel

$$V_G(x, y, z) = \begin{cases} V_0 & \text{si } \begin{cases} x > 0 \\ |y| \leq L_{yG}/2 \\ |z| \leq L_{zG}/2 \end{cases} \\ V_0 + \bar{e}Ex & \text{si } \begin{cases} 0 \geq x > -d/2 \\ |y| \leq L_{yG}/2 \\ |z| \leq L_{zG}/2 \end{cases} \\ V_1 & \text{si } \begin{cases} -d/2 \geq x \geq -(L_{xG} + d/2) \\ |y| \leq L_{yG}/2 \\ |z| \leq L_{zG}/2 \end{cases} \\ +\infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (9.1)$$

Autrement dit, nous prenons un potentiel de confinement infini sur toutes les faces de l'électrode sauf sur celle où l'effet tunnel peut avoir lieu. Le paramètre E désigne le

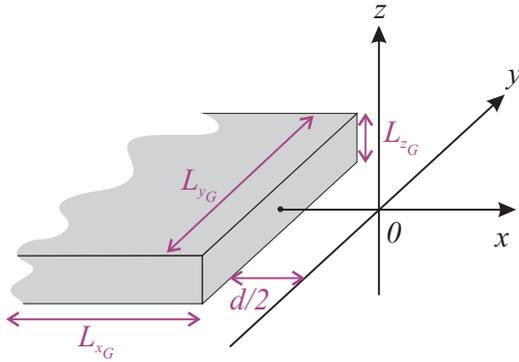


FIG. 9.2. Sous-système associé à l'électrode gauche : l'électrode métallique de taille $L_{xG} \times L_{yG} \times L_{zG}$, placée en $x = -d/2$, est plongée dans l'isolant.

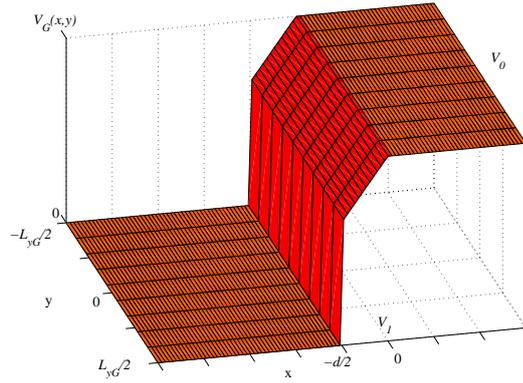


FIG. 9.3. Allure du potentiel de confinement de l'électrode gauche dans le plan $z = 0$.

champ électrique encaissé dans la jonction tunnel. Le potentiel V_G ainsi défini, peut se décomposer en trois potentiels ne dépendant chacun que d'une seule variable d'espace

$$V_G(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z). \quad (9.2)$$

L'allure du potentiel de confinement V_G dans le plan $z = 0$ est représentée en figure 9.3 et les potentiels $V_x(x)$, $V_y(y)$ et $V_z(z)$ sont tracés en figure 9.4. Comme nous pouvons le constater, $V_x(x)$ correspond exactement au type de potentiel utilisé lors de l'étude des électrodes unidimensionnelles du chapitre précédent.

De plus, nous prenons $m_{\bar{e}}$ comme masse des électrons dans l'électrode et m_0 comme masse dans l'oxyde.

Une des bases de la théorie orthodoxe repose sur une approximation que nous avons déjà évoquée au cours de l'introduction sur le phénomène de blocage de Coulomb dans le chapitre 2 : tout effet de quantification des niveaux d'énergie est négligé dans les différentes parties du système. Nous ferons donc tendre, *a posteriori*, comme nous l'avons déjà fait, les différentes dimensions de l'électrode, L_{xG} , L_{yG} et L_{zG} vers l'infini.

HAMILTONIEN ET FONCTION D'ONDE

Afin de déterminer la fonction d'onde des électrons dans l'électrode, nous sommes amenés à résoudre une équation de Schrödinger dont l'hamiltonien \mathcal{H}_G est décomposable en trois hamiltoniens ne dépendant chacun que d'une variable d'espace¹, *i.e.*

$$\mathcal{H}_G \Psi_G = (\mathcal{H}_x + \mathcal{H}_y + \mathcal{H}_z) \Psi_G = \mathcal{E} \Psi_G, \quad (9.3)$$

1. Notons, tout de même, que cette décomposition néglige l'effet de la variation de masse suivant la direction x sur les hamiltoniens \mathcal{H}_y et \mathcal{H}_z .

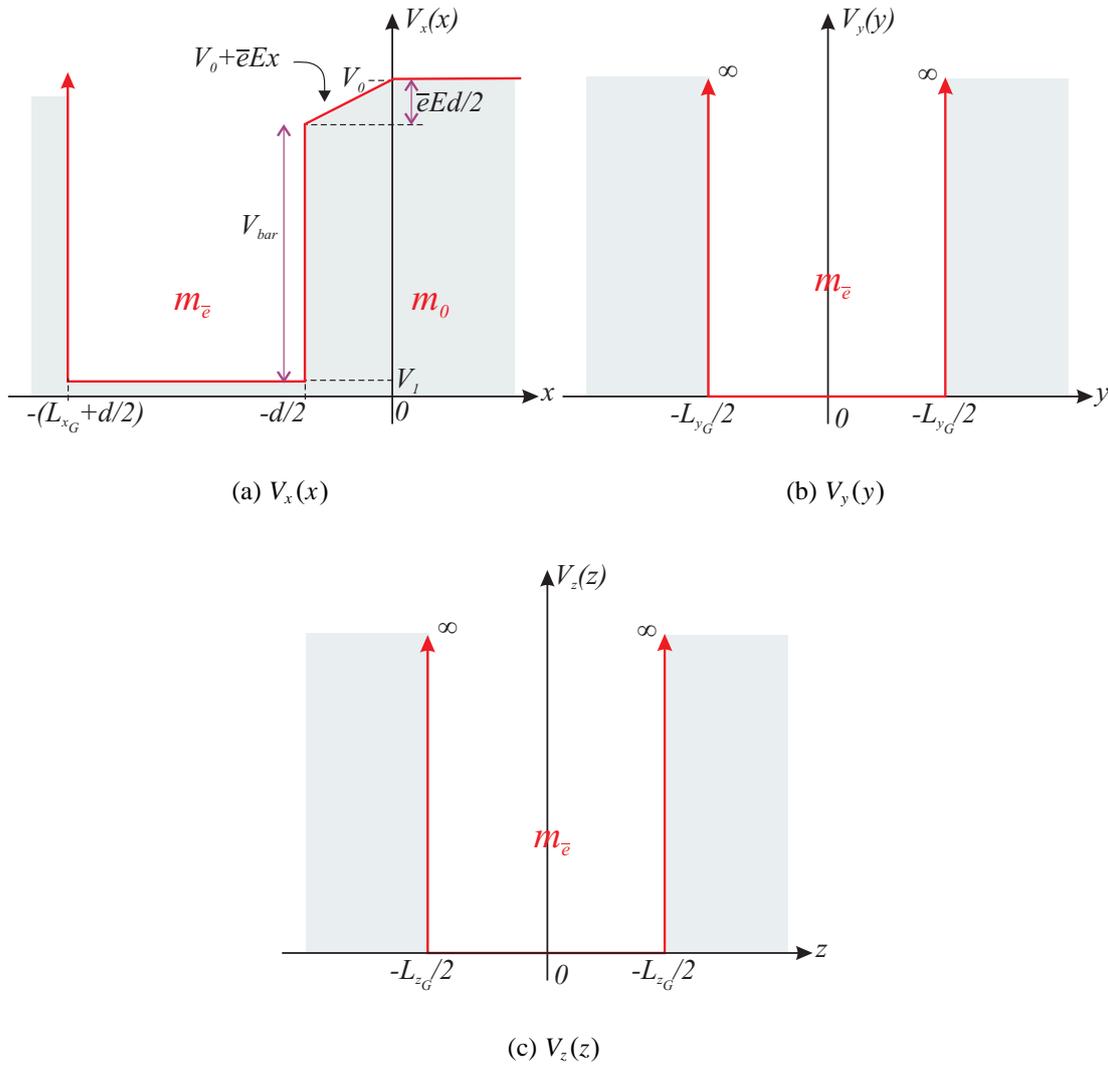


FIG. 9.4. Profil de potentiel V_G associé à l'hamiltonien de l'électrode gauche sachant que $V_G(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$.

avec

$$\begin{cases} H_x = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{m(x)} \frac{\partial}{\partial x} + V_x(x) \\ H_y = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{m_e} \frac{\partial}{\partial y} + V_y(y) \\ H_z = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m_e} \frac{\partial}{\partial z} + V_z(z) \end{cases} \quad (9.4)$$

Les trois hamiltoniens H_x , H_y et H_z commutant, nous pouvons résoudre chacune des équations de Schrödinger séparément

$$\begin{cases} H_x \Psi_x(x) = \mathcal{E}_x \Psi_x(x) \\ H_y \Psi_y(y) = \mathcal{E}_y \Psi_y(y) \\ H_z \Psi_z(z) = \mathcal{E}_z \Psi_z(z) \end{cases} \quad ; \quad (9.5)$$

la fonction d'onde globale des électrons dans l'électrode nous est alors donnée par le produit des fonctions Ψ_x , Ψ_y et Ψ_z tandis que l'énergie des électrons correspond à la somme des énergies \mathcal{E}_x , \mathcal{E}_y , \mathcal{E}_z (cf. annexe C section I-B)

$$\Psi_G(x, y, z) = \Psi_x(x) \Psi_y(y) \Psi_z(z) \quad (9.6)$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y + \mathcal{E}_z \quad (9.7)$$

EXPRESSION DE Ψ_x

La détermination de $\Psi_x(x)$ tire parti des résultats que nous avons établis au chapitre précédent puisque le potentiel $V_x(x)$ est similaire à celui utilisé pour l'électrode unidimensionnelle. La seule différence réside dans la prise en compte de la variation de masse effective dans le dispositif. En se servant toujours de l'approximation WKB à l'ordre 0 afin de déterminer $\Psi_x(x)$ (cf. annexe C section VI),

$$\Psi_x(x) = \Psi_x(0) e^{-\int_0^x \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \sqrt{V_x(x') - \mathcal{E}_x}} dx'} \quad , \quad (9.8)$$

nous trouvons

$$\Psi_x(x) = \begin{cases} A_G \sin [k_1(x + L_{xG} + d/2)] & \text{si } -(L_{xG} + d/2) \leq x < -d/2 \\ A_G \sin(k_1 L_{xG}) e^{-\alpha \frac{2}{3\bar{e}E} \frac{1}{\sqrt{V_0 - \mathcal{E}_x}} \left[(\bar{e}Ex + V_0 - \mathcal{E}_x)^{3/2} - \left(-\frac{\bar{e}Ed}{2} + V_0 - \mathcal{E}_x \right)^{3/2} \right]} & \text{si } -d/2 \leq x < 0 \\ A_G \sin(k_1 L_{xG}) e^{-\alpha \frac{2}{3\bar{e}E} \frac{1}{\sqrt{V_0 - \mathcal{E}_x}} \left[(V_0 - \mathcal{E}_x)^{3/2} - \left(-\frac{\bar{e}Ed}{2} + V_0 - \mathcal{E}_x \right)^{3/2} \right]} e^{-\alpha x} & \text{si } 0 \leq x \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad , \quad (9.9)$$

avec

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m_{\bar{e}}}{\hbar^2} (\mathcal{E}_x - V_1)} \quad \text{et} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - \mathcal{E}_x)} \quad (9.10)$$

et V_0 , la valeur du potentiel au milieu de la barrière tunnel. La condition de continuité de $1/m \nabla \psi_x$ en $-d/2$ impose, de plus, que

$$\sin^2(k_1 L_{xG}) = \frac{k_1^2}{k_1^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0}\right)^2 \alpha^2 \left|1 - \frac{\bar{e}Ed}{2(V_0 - \mathcal{E}_x)}\right|}. \quad (9.11)$$

LE CAS DE Ψ_y ET Ψ_z

Le calcul de Ψ_y et Ψ_z se révèle beaucoup plus simple. En effet, étant donné que nous supposons les électrodes infinies, ($L_y \rightarrow \infty$ et $L_z \rightarrow \infty$), il est légitime d'approcher les fonctions d'onde Ψ_y et Ψ_z par des ondes planes

$$\Psi_y(y) = A_y e^{ik_y y} \quad \text{et} \quad \Psi_z(z) = A_z e^{ik_z z} \quad (9.12)$$

avec

$$k_y = \sqrt{\frac{2m_{\bar{e}}}{\hbar^2} \mathcal{E}_y} \quad \text{et} \quad k_z = \sqrt{\frac{2m_{\bar{e}}}{\hbar^2} \mathcal{E}_z}. \quad (9.13)$$

Ayant affaire à des ondes planes, $p_y = \hbar k_y$ et $p_z = \hbar k_z$ représentent la quantité de mouvement des électrons suivant les directions y et z . En raison de la tension de polarisation appliquée suivant la direction x , nous faisons l'hypothèse que les quantités de mouvement p_y et p_z sont négligeables devant p_x , quantité de mouvement de l'électron suivant la direction x . Ceci n'est pas une approximation anodine, car nous savons très bien que le mouvement erratique réel des électrons ne correspond en rien à leur mouvement global. Cependant, l'impossibilité de connaître leur quantité de mouvement, suivant les directions y et z nous oblige à faire quelques concessions. Les énergies cinétiques \mathcal{E}_y et \mathcal{E}_z sont, par conséquent, supposées nulles et leur fonction d'onde associée constante et égale à l'unité (la constante de normalisation de la fonction d'onde globale étant portée par Ψ_x)

$$\begin{aligned} \Psi_y(y) &= \text{cste} = 1 & \mathcal{E}_y &= 0 \\ \Psi_z(z) &= \text{cste} = 1 & \mathcal{E}_z &= 0 \end{aligned} \Rightarrow \mathcal{E} = \mathcal{E}_x \quad (9.14)$$

FONCTION D'ONDE GLOBALE $\psi_G(x, y, z)$

Si nous résumons, la fonction d'onde $\Psi_G(x, y, z)$ des électrons dans le sous-système correspondant à l'électrode gauche peut s'écrire

$$\Psi_G = \begin{cases} 0 & \text{si } x \leq -(L_{xG} + d/2) \text{ ou } |y| > L_{yG}/2 \text{ ou } |z| > L_{zG}/2 \\ A_G \sin [k_1(x + L_{xG} + d/2)] & \text{si } -(L_{xG} + d/2) \leq x < -d/2 \text{ et } |y| \leq L_{yG}/2 \text{ et } |z| \leq L_{zG}/2 \\ A_G \sin(k_1 L_{xG}) e^{-\alpha \frac{2}{3\bar{e}E} \frac{1}{\sqrt{V_0 - \mathcal{E}}} \left[(\bar{e}Ex + V_0 - \mathcal{E})^{3/2} - \left(-\frac{\bar{e}Ed}{2} + V_0 - \mathcal{E}\right)^{3/2} \right]} & \text{si } -d/2 \leq x < 0 \text{ et } |y| \leq L_{yG}/2 \text{ et } |z| \leq L_{zG}/2 \\ A_G \sin(k_1 L_{xG}) e^{-\alpha \frac{2}{3\bar{e}E} \frac{1}{\sqrt{V_0 - \mathcal{E}}} \left[(V_0 - \mathcal{E})^{3/2} - \left(-\frac{\bar{e}Ed}{2} + V_0 - \mathcal{E}\right)^{3/2} \right]} e^{-\alpha x} & \text{si } x \geq 0 \text{ et } |y| \leq L_{yG}/2 \text{ et } |z| \leq L_{zG}/2 \end{cases} \quad (9.15)$$

sachant que

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m_{\bar{e}}}{\hbar^2}(\mathcal{E} - V_1)} \quad \text{et} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}(V_0 - \mathcal{E})} \quad (9.16)$$

et

$$\sin^2(k_1 L_{x_G}) = \frac{k_1^2}{k_1^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0}\right)^2 \alpha^2 \left|1 - \frac{\bar{e}Ed}{2(V_0 - \mathcal{E})}\right|}. \quad (9.17)$$

COEFFICIENT DE NORMALISATION A_G

La constante A_G est déterminée en imposant la condition de normalisation à la fonction d'onde :

$$\iiint_{\text{espace}} |\psi_G(x, y, z)|^2 dx dy dz = \int_{-(L_{x_G}+d/2)}^{+\infty} |\Psi_x|^2 dx \int_{-L_{y_G}/2}^{L_{y_G}/2} |\Psi_y|^2 dy \int_{-L_{z_G}/2}^{L_{z_G}/2} |\Psi_z|^2 dz = 1. \quad (9.18)$$

Or, nous avons vu, au chapitre précédent section III-C.1, que, dans l'approximation de l'électrode infiniment grande

$$\lim_{L_{x_G} \rightarrow +\infty} \int_{-(L_{x_G}+d/2)}^{+\infty} |\Psi_x|^2 dx = \frac{|A_G|^2 L_{x_G}}{2}, \quad (9.19)$$

de sorte que nous en déduisons

$$|A_G|^2 = \frac{2}{L_{x_G} L_{y_G} L_{z_G}} = \frac{2}{\mathcal{V}_G}, \quad (9.20)$$

où $\mathcal{V}_G = L_{x_G} L_{y_G} L_{z_G}$ représente le volume de l'électrode gauche.

II-B.2 Cas de l'électrode droite

SYSTÈME ET POTENTIEL DE CONFINEMENT

Nous allons procéder de manière similaire à la sous-section précédente pour établir la fonction d'onde dans l'électrode droite de la figure 9.5. Nous prendrons donc comme potentiel de confinement

$$V_D(x, y, z) = \begin{cases} V_0 & \text{si } x < 0, |y| \leq L_{y_D}/2 \text{ et } |z| \leq L_{z_D}/2 \\ V_0 + \bar{e}Ex & \text{si } 0 \leq x < d/2, |y| \leq L_{y_D}/2 \text{ et } |z| \leq L_{z_D}/2 \\ V_3 & \text{si } d/2 \leq x \leq L_{x_D} + d/2, |y| \leq L_{y_D}/2 \text{ et } |z| \leq L_{z_D}/2 \\ +\infty & \text{sinon} \end{cases}, \quad (9.21)$$

où E représente toujours le champ électrique régnant au sein de la jonction tunnel (il est, de plus, égal à celui défini dans l'électrode gauche). Ce potentiel peut toujours se décomposer en trois potentiels ne dépendant chacun que d'une seule variable d'espace

$$V_D(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z). \quad (9.22)$$

Le profil de ces différents potentiels est représenté en figures 9.6 et 9.7.

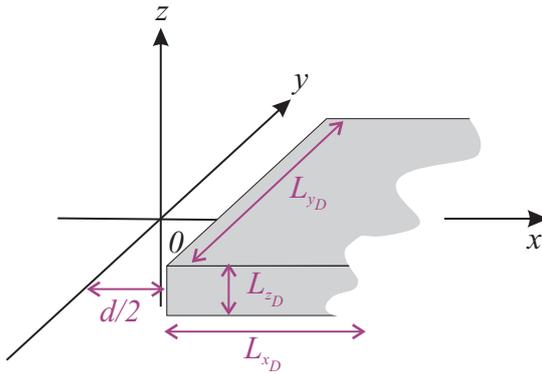


FIG. 9.5. Sous-système associé à l'électrode droite: l'électrode métallique de taille $L_{xD} \times L_{yD} \times L_{zD}$, placée en $x = d/2$, est plongée dans de l'isolant.

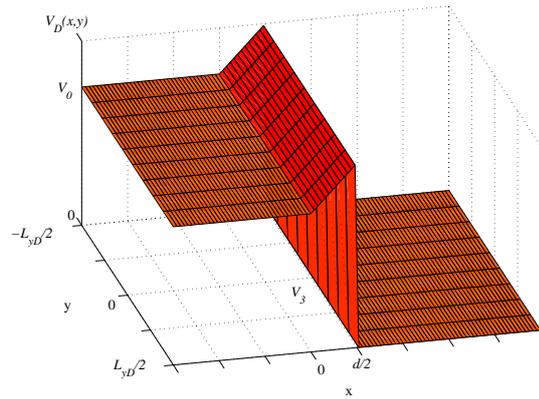


FIG. 9.6. Allure du potentiel de confinement de l'électrode droite dans le plan $z = 0$.

FONCTION D'ONDE GLOBALE $\Psi_D(x, y, z)$

Sous les mêmes hypothèses que pour l'électrode gauche (quantités de mouvement des électrons nulles suivant les directions y et z et approximation WKB à l'ordre 0 pour la détermination de la fonction d'onde) nous trouvons comme fonction d'onde $\Psi_D(x, y, z)$ des électrons de l'électrode droite :

$$\Psi_D = \begin{cases} 0 & \text{si } x \geq L_{xD} + d/2 \text{ ou } |y| > L_{yD} \text{ ou } |z| > L_{zD}/2 \\ A_D \sin [k_3(-x + L_{xD} + d/2)] & \text{si } L_{xD} + d/2 \geq x > d/2 \text{ et } |y| \leq L_{yG}/2 \text{ et } |z| \leq L_{zG}/2 \\ A_D \sin(k_3 L_{xD}) e^{\alpha \frac{2}{3\bar{e}E} \frac{1}{\sqrt{V_0 - \mathcal{E}}}} \left[(\bar{e}Ex + V_0 - \mathcal{E})^{3/2} - \left(\frac{\bar{e}Ed}{2} + V_0 - \mathcal{E} \right)^{3/2} \right] & \text{si } 0 \leq x < d/2 \text{ et } |y| \leq L_{yG}/2 \text{ et } |z| \leq L_{zG}/2 \\ A_D \sin(k_3 L_{xD}) e^{\alpha \frac{2}{3\bar{e}E} \frac{1}{\sqrt{V_0 - \mathcal{E}}}} \left[(V_0 - \mathcal{E})^{3/2} - \left(\frac{\bar{e}Ed}{2} + V_0 - \mathcal{E} \right)^{3/2} \right] e^{\alpha x} & \text{si } x < 0 \text{ et } |y| \leq L_{yG}/2 \text{ et } |z| \leq L_{zG}/2 \end{cases} \quad (9.23)$$

avec

$$k_3 = \sqrt{\frac{2m_{\bar{e}}}{\hbar^2} (\mathcal{E} - V_3)} \quad \text{et} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - \mathcal{E})} \quad (9.24)$$

sachant que la condition de continuité de $1/m \vec{\nabla} \Psi_D$ en $x = d/2$ impose

$$\sin^2(k_3 L_{xD}) = \frac{k_3^2}{k_3^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0} \right)^2 \alpha^2 \left| 1 + \frac{\bar{e}Ed}{2(V_0 - \mathcal{E})} \right|}. \quad (9.25)$$

La normalisation de la fonction d'onde nous assure, dans l'approximation des élec-

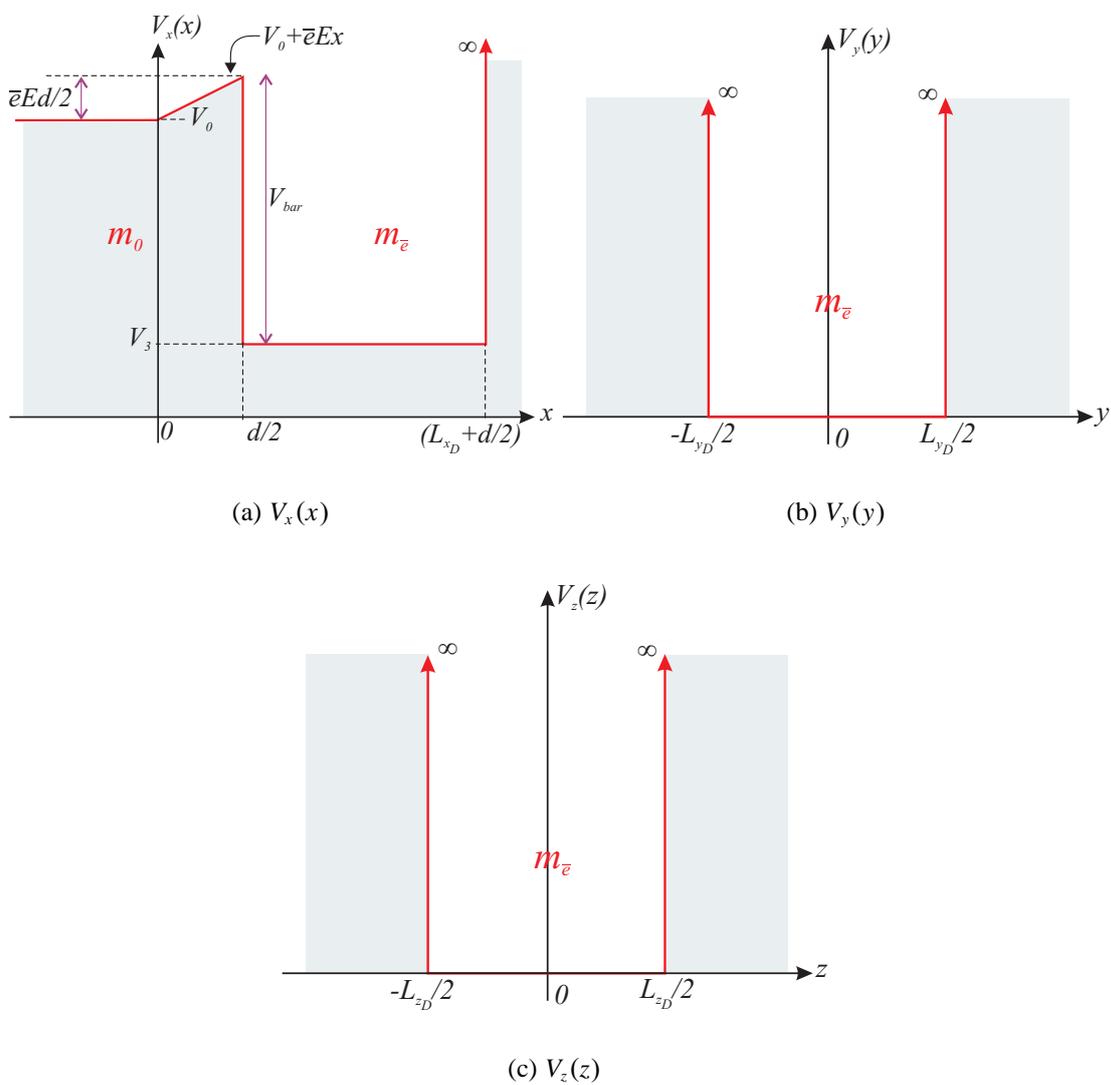


FIG. 9.7. Profil de potentiel V_D associé à l'hamiltonien de l'électrode droite sachant que $V_D(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$.

trodes infinies, que

$$|A_D|^2 = \frac{2}{L_{xD}L_{yD}L_{zD}} = \frac{2}{\mathcal{V}_D}, \quad (9.26)$$

où $\mathcal{V}_D = L_{xD}L_{yD}L_{zD}$ représente le volume de l'électrode droite.

II-C Densité d'états

Là encore, du fait du caractère tridimensionnel des électrodes, l'expression de la densité d'états prend une forme différente de celle du chapitre précédent. Ainsi, l'énergie dans l'électrode se décomposant en une énergie potentielle E_c , représentant le bas de la bande de conduction du matériau, et une énergie cinétique $\hbar k^2/2m_{\bar{e}}$

$$\mathcal{E} = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\bar{e}}}, \quad (9.27)$$

nous pouvons écrire la densité d'états 3D (en tenant compte du spin) dans l'espace des vecteurs \vec{k} par :

$$n_{3D}(\vec{k}) = 2 \times \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3}. \quad (9.28)$$

Ce qui correspond à une densité d'états $n_{3D}(\mathcal{E})$ en fonction de l'énergie (cf. annexe C section VII)

$$n_{3D}(\mathcal{E}) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{spin}}}{2} \times \frac{\mathcal{V}_{\text{elec}}}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m_{\bar{e}}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\mathcal{E} - E_c}, \quad (9.29)$$

avec $\mathcal{V}_{\text{elec}}$, le volume de l'électrode.

II-D Statistique de Fermi-Dirac

La statistique de Fermi-Dirac revêt une importance capitale dans les phénomènes de blocage de Coulomb, c'est pourquoi il est important de bien détailler cette notion (cf. annexe C section VIII pour complément). Le rôle de la statistique de Fermi-Dirac, est de donner la répartition énergétique d'un système de fermions, à l'équilibre thermodynamique, en considérant le fait que les particules ne peuvent occuper le même état quantique et sont indiscernables. La détermination de cette statistique passe par la maximisation de l'entropie statistique du système ; on trouve alors que la probabilité pour qu'un électron occupe un état d'énergie \mathcal{E} est donnée par

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{k_B T}\right)}, \quad (9.30)$$

où T est la température du système, k_B la constante de Boltzmann et μ le niveau de Fermi. Le niveau de Fermi, ainsi défini, peut être vu comme le niveau énergétique séparant, à $T = 0$ K, les niveaux d'énergie complètement remplis de ceux complètement vides. Toutefois, l'application de la première identité thermodynamique au système de Fermions nous permet de donner une signification physique concrète au niveau de Fermi : il s'agit du potentiel chimique du système (cf. annexe C section VIII). Par définition, le potentiel chimique représente la variation de l'énergie du système quand une particule supplémentaire est introduite, l'entropie et le volume restant constants.

Dans le cas d'une électrode « normale » (c'est à dire n'exhibant pas de phénomène lié au blocage) soumise à un potentiel électrique V , le potentiel chimique s'écrit

$$\mu = \mu_{\text{ref}} - eV. \quad (9.31)$$

En effet, l'action du champ électrique a pour conséquence l'augmentation de l'énergie potentielle de chacun des électrons de $-eV$ par rapport à leur énergie de référence μ_{ref} (en général, μ_{ref} correspond au potentiel chimique de l'électrode servant de référence des potentiels).

Dans le cas d'un îlot où les phénomènes de quantification de la charge ne sont plus négligeables, l'expression précédente doit être revue pour tenir compte de l'énergie électrostatique d'interaction entre les électrons. Or, nous connaissons déjà l'accroissement d'énergie du système, dû à l'injection, ou au retrait d'un électron d'un îlot métallique, ce calcul a été établi au chapitre 2 en section II-B pour une structure MIMIM. Ainsi, si un électron, par effet tunnel, est injecté depuis une électrode de niveau de Fermi $E_{f_{\text{elec}}}$ vers un îlot contenant déjà N électrons, l'énergie du système passe de $\mathcal{E}(N)$ à $\mathcal{E}(N+1)$. En termes de potentiel chimique, ceci se traduit par

$$\mu(N+1) = E_{f_{\text{elec}}} + \frac{\partial \mathcal{E}(N)}{\partial N}. \quad (9.32)$$

Le point délicat réside, ici, dans l'évolution discrète des charges dans le système qui fait de la dérivée de l'énergie un non-sens physique. En revanche, nous pouvons approcher cette dérivée par la variation discrète de l'énergie lors de l'adjonction d'un électron supplémentaire dans l'îlot

$$\frac{\partial \mathcal{E}(N)}{\partial N} \approx \frac{\Delta \mathcal{E}(N)}{(N+1) - N} = \mathcal{E}(N+1) - \mathcal{E}(N). \quad (9.33)$$

Nous obtenons, de la même manière, le potentiel chimique de l'îlot si un électron s'échappe par effet tunnel vers l'électrode de niveau de Fermi $E_{f_{\text{elec}}}$

$$\mu(N-1) = E_{f_{\text{elec}}} + \mathcal{E}(N) - \mathcal{E}(N-1). \quad (9.34)$$

En conclusion, nous pouvons définir le niveau de Fermi dans un îlot métallique contenant N électrons soumis au blocage de Coulomb par

$$E_{f_{\text{îlot}}} = E_{f_{\text{ref}}} + \Delta \mathcal{E}^{\pm}, \quad (9.35)$$

où $\Delta \mathcal{E}^{\pm}$ représente la variation de l'énergie du système

$$\begin{cases} \text{si } N \rightarrow N+1 & \Delta \mathcal{E}^{\pm} = \Delta \mathcal{E}^{+} = \mathcal{E}(N+1) - \mathcal{E}(N) \\ \text{si } N \rightarrow N-1 & \Delta \mathcal{E}^{\pm} = \Delta \mathcal{E}^{-} = \mathcal{E}(N) - \mathcal{E}(N-1) \end{cases}. \quad (9.36)$$

et $E_{f_{\text{ref}}}$ est le niveau de Fermi de l'électrode vers (depuis) laquelle les électrons arrivent (partent) par effet tunnel.

Par exemple, dans le cas de la structure MIMIM du chapitre 2 (où la valeur de l'énergie \mathcal{E} est donnée en équation (2.22), le niveau de Fermi de l'îlot totalement déchargé ($N = 0$), à tension nulle, vaut (cf. Fig. 9.8) :

$$E_{f_{\text{îlot}}} = E_{f_{\text{Gauche}}} - \frac{\bar{e}^2}{2C_{eq}}. \quad (9.37)$$

Si nous pouvons toujours définir un niveau de Fermi dans un îlot, en raison de l'existence physique d'un potentiel chimique, il n'en reste pas moins que nous devons nous interroger sur la réalité de l'existence d'une statistique du type Fermi-Dirac, par hypothèse limitée aux systèmes contenant un nombre infini de particules. Dans le cas des îlots métalliques, comme nous l'avons vu dans la section III-C du chapitre 2, dédiée à la quantification des niveaux dans un îlot métallique, la position du niveau de Fermi, relativement élevée par rapport au bas de la bande de conduction, nous permet d'affirmer que le nombre d'électrons libres est suffisamment important et les niveaux suffisamment rapprochés pour admettre la validité de la statistique de Fermi-Dirac. Cependant, dès lors que nous étudierons des boîtes quantiques semi-conductrices où l'influence de la quantification des niveaux devient importante, la statistique de Fermi ne peut plus être utilisée. Nous verrons, heureusement, que ceci ne représente pas un frein à la description du blocage de Coulomb dans les dispositifs semi-conducteurs.

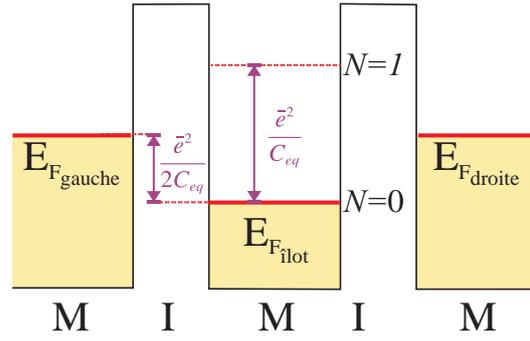


FIG. 9.8. Position du niveau de Fermi de l'îlot à tension appliquée nulle.

III Fréquences de transition tunnel et blocage de Coulomb

III-A Élément de matrice M

Nous avons vu, au chapitre précédent, que l'élément de matrice M , quantifiant la probabilité de transmission des électrons par effet tunnel, s'écrivait

$$M = \frac{\hbar^2}{2m_0} \iint_{S_{\text{bar}}} \left(\Psi_G \vec{\nabla} \bar{\Psi}_D - \bar{\Psi}_D \vec{\nabla} \Psi_G \right) d\vec{S}. \quad (9.38)$$

où Ψ_G et Ψ_D sont, respectivement, les fonctions d'onde électroniques dans les électrodes gauche et droite, et S_{bar} la surface frontière entre les domaines gauche et droite, située dans la barrière tunnel (ici il s'agit du plan d'équation $x = 0$). Compte tenu des conventions de la figure 9.1, l'élément de surface orienté $d\vec{S}$ vaut $dydz \vec{x}$. Cette surface n'étant orientée que suivant la direction \vec{x} , il nous suffit de calculer les gradients suivant cette direction.

Le calcul de M apparaît, en réalité, relativement aisé, en raison de la forme particulière

des fonctions d'onde, très proches de celles utilisées dans le chapitre précédent

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \iint_{\mathcal{S}_{\text{bar}}} \left(\Psi_G \vec{\nabla} \bar{\Psi}_D - \bar{\Psi}_D \vec{\nabla} \Psi_G \right) d\vec{S} \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\Psi_{x_G} \frac{d\bar{\Psi}_{x_D}}{dx} - \bar{\Psi}_{x_D} \frac{d\Psi_{x_G}}{dx} \right]_{x=0} \iint_{\mathcal{S}_{\text{bar}}} \underbrace{\bar{\Psi}_{y_D}(y) \Psi_{y_G}(y) \bar{\Psi}_{z_D}(z) \Psi_{z_G}(z)}_{\substack{1 \text{ si } |y| \leq L_y/2 \text{ et} \\ |z| \leq L_z/2}} dy dz \quad (9.39) \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\Psi_{x_G} \frac{d\bar{\Psi}_{x_D}}{dx} - \bar{\Psi}_{x_D} \frac{d\Psi_{x_G}}{dx} \right]_{x=0} \mathcal{S}_{\text{bar}}
 \end{aligned}$$

Ainsi, le premier terme a déjà été calculé tandis que Ψ_{y_G} et Ψ_{y_D} n'étant toutes les deux non nulles que pour $|y| \leq L_y/2$ et $|z| \leq L_z/2$ (avec $L_y = \min(L_{y_G}; L_{y_D})$ et $L_z = \min(L_{z_G}; L_{z_D})$) nous avons $\mathcal{S}_{\text{bar}} = L_y L_z$. Nous trouvons alors

$$\begin{aligned}
 |M|^2 &= \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2 \frac{4}{\mathcal{V}_G \mathcal{V}_D} \frac{4k_1^2 k_3^2 \alpha^2 \mathcal{S}_{\text{bar}}^2}{\left[k_1^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0} \right)^2 \alpha^2 \left| 1 - \frac{\bar{e}Ed}{2(V_0 - \mathcal{E})} \right| \right] \left[k_3^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0} \right)^2 \alpha^2 \left| 1 + \frac{\bar{e}Ed}{2(V_0 - \mathcal{E})} \right| \right]} \\
 &\quad \times e^{-2\alpha d \frac{2(V_0 - \mathcal{E})}{3\bar{e}Ed} \left[\left(1 + \frac{\bar{e}Ed}{2(V_0 - \mathcal{E})} \right)^{3/2} - \left(1 - \frac{\bar{e}Ed}{2(V_0 - \mathcal{E})} \right)^{3/2} \right]} \quad (9.40)
 \end{aligned}$$

Remarquons que dans cette expression, nous avons déjà supposé le fait que le passage tunnel se fait à énergie constante et que, par conséquent, des électrons partis de l'électrode gauche arrivent sur l'électrode droite avec la même énergie (et *vice versa*).

REMARQUE

La relation précédente peut se simplifier dans le cas où l'énergie des électrons est suffisamment éloignée du haut de la barrière, *i.e.* $\mathcal{E} \ll V_1 + V_{\text{bar}}$ soit $\bar{e}Ed/2 \ll V_0 - \mathcal{E}$ (puisque $V_0 = V_1 + V_{\text{bar}} + \bar{e}Ed/2$ d'après les figures 9.4 et 9.7)

$$|M|^2 \approx \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2 \frac{4}{\mathcal{V}_G \mathcal{V}_D} \frac{4k_1^2 k_3^2 \alpha^2}{\left[k_1^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0} \right)^2 \alpha^2 \right] \left[k_3^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0} \right)^2 \alpha^2 \right]} \times e^{-2\alpha d \mathcal{S}_{\text{bar}}^2} \quad (9.41)$$

III-B Fréquences de transition

III-B.1 Électrode \rightarrow îlot

Par définition, la fréquence de transition tunnel d'un électron partant d'une électrode vers un îlot métallique nous est donnée par l'intégrale sur les énergies

$$\Gamma_{\text{elec} \rightarrow \text{Dot}} = \int_{\max(E_{CG}, E_{CD})}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_{\text{elec}}(\mathcal{E}) \rho_{\text{Dot}}(\mathcal{E}) f_{\text{elec}}(\mathcal{E}) [1 - f_{\text{Dot}}(\mathcal{E})] d\mathcal{E}. \quad (9.42)$$

où ρ_{elec} , ρ_{Dot} , $f_{\text{elec}}(\mathcal{E})$ et $f_{\text{Dot}}(\mathcal{E})$ sont respectivement les densités d'états et les statistiques de Fermi associées à l'électrode et à l'îlot. Compte tenu de la section II-D, le niveau de Fermi $E_{F_{\text{Dot}}}$ dans l'îlot, lors de l'injection d'un électron (l'électrode servant de référence des potentiels), est défini par

$$E_{F_{\text{Dot}}} = E_{F_{\text{elec}}} + \Delta \mathcal{E}^+ \quad (9.43)$$

Avec les propriétés des fonctions de Fermi de l'annexe C (section VIII), nous pouvons développer le produit $f_{\text{elec}}(\mathcal{E}) [1 - f_{\text{Dot}}(\mathcal{E})]$:

$$\begin{aligned} f_{\text{elec}}(\mathcal{E}) [1 - f_{\text{Dot}}(\mathcal{E})] &= f\left(\frac{\mathcal{E} - E_{F_{\text{elec}}}}{k_B T}\right) \left[1 - f\left(\frac{\mathcal{E} - E_{F_{\text{elec}}} - \Delta \mathcal{E}^+}{k_B T}\right)\right] \\ &= \frac{f\left(\frac{\mathcal{E} - E_{F_{\text{elec}}}}{k_B T}\right) - f\left(\frac{\mathcal{E} - E_{F_{\text{elec}}} - \Delta \mathcal{E}^+}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\Delta \mathcal{E}^+}{k_B T}\right)}. \end{aligned} \quad (9.44)$$

De sorte que

$$\Gamma_{\text{elec} \rightarrow \text{Dot}} = \int_{\max(E_{CG}, E_{CD})}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_{\text{elec}}(\mathcal{E}) \rho_{\text{Dot}}(\mathcal{E}) \frac{f\left(\frac{\mathcal{E} - E_{F_{\text{elec}}}}{k_B T}\right) - f\left(\frac{\mathcal{E} - (E_{F_{\text{elec}}} + \Delta \mathcal{E}^+)}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\Delta \mathcal{E}^+}{k_B T}\right)} d\mathcal{E}. \quad (9.45)$$

III-B.2 Îlot \rightarrow électrode

De la même manière, la fréquence de transition tunnel de l'îlot métallique vers l'électrode nous est donnée par

$$\Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{elec}} = \int_{\max(E_{CG}, E_{CD})}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_{\text{elec}}(\mathcal{E}) \rho_{\text{Dot}}(\mathcal{E}) \frac{f\left(\frac{\mathcal{E} - (E_{F_{\text{elec}}} + \Delta \mathcal{E}^-)}{k_B T}\right) - f\left(\frac{\mathcal{E} - E_{F_{\text{elec}}}}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta \mathcal{E}^-}{k_B T}\right)} d\mathcal{E}. \quad (9.46)$$

III-C Simplification : théorie orthodoxe

III-C.1 Approximations et théorie orthodoxe

La théorie orthodoxe du blocage de Coulomb [42, 43] vise à simplifier considérablement le calcul des intégrales précédentes, moyennant quelques hypothèses :

- À faible température, les fonctions de Fermi peuvent être considérées comme des fonctions « échelon » (cf. Fig. 9.9) de sorte que leur seul effet est de limiter le

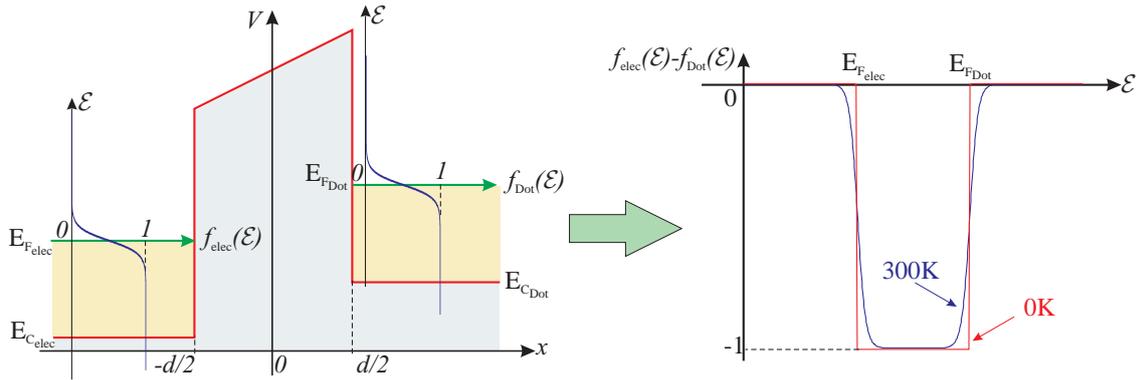


FIG. 9.9. Allure générale des statistiques de Fermi dans deux électrodes métalliques polarisées, séparées par une barrière de potentiel.

domaine d'intégration des expressions 9.45 et 9.46

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{\text{elec} \rightarrow \text{Dot}} = - \int_{E_{F_{\text{elec}}}}^{E_{F_{\text{elec}}} + \Delta \mathcal{E}^+} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|M|^2 \rho_{\text{elec}}(\mathcal{E}) \rho_{\text{Dot}}(\mathcal{E})}{1 - \exp\left(\frac{\Delta \mathcal{E}^+}{k_B T}\right)} d\mathcal{E} \\ \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{elec}} = + \int_{E_{F_{\text{elec}}}}^{E_{F_{\text{elec}}} + \Delta \mathcal{E}^-} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|M|^2 \rho_{\text{elec}}(\mathcal{E}) \rho_{\text{Dot}}(\mathcal{E})}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta \mathcal{E}^-}{k_B T}\right)} d\mathcal{E} \end{array} \right. \quad (9.47)$$

- Si les énergies $E_{F_{\text{elec}}}$ et $E_{F_{\text{elec}}} + \Delta \mathcal{E}^\pm$ ne sont pas trop éloignées l'une de l'autre, nous pouvons considérer les densités d'états et l'élément de matrice M comme constants sur cet intervalle. Nous définissons alors, de même que dans le chapitre précédent, la notion de résistance tunnel

$$R_t = \frac{\hbar}{2\pi \bar{e}^2 \rho_{\text{Dot}} \rho_{\text{elec}} |M|^2}. \quad (9.48)$$

Les fréquences de transition prennent alors la forme très simple suivant

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{\text{elec} \rightarrow \text{Dot}} = \frac{1}{\bar{e}^2 R_t} \frac{-\Delta \mathcal{E}^+}{1 - \exp\left(\frac{\Delta \mathcal{E}^+}{k_B T}\right)} \\ \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{elec}} = \frac{1}{\bar{e}^2 R_t} \frac{\Delta \mathcal{E}^-}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta \mathcal{E}^-}{k_B T}\right)} \end{array} \right. \quad (9.49)$$

Signalons que certains auteurs améliorent les expressions ci-dessus en introduisant une variation de la résistance tunnel avec la tension [97, 98].

REMARQUE

Les deux expressions précédentes de la fréquence de transition tunnel peuvent être unifiées en une seule :

$$\Gamma = \frac{1}{\bar{e}^2 R_t} \frac{-\Delta \mathcal{E}_{i \rightarrow f}}{1 - \exp\left(\frac{\Delta \mathcal{E}_{i \rightarrow f}}{k_B T}\right)} \tag{9.50}$$

où $\Delta \mathcal{E}_{i \rightarrow f} = \mathcal{E}_{\text{final}} - \mathcal{E}_{\text{initial}}$ représente la variation d'énergie de Fermi entre l'état final et l'état initial. Cette expression est valable, que l'électron arrive dans l'îlot ou qu'il en parte.

III-C.2 Cas où $T = 0$ K

Dans le cas où la température tend vers 0 K, l'expression de la fréquence de transition devient :

$$\Gamma = \begin{cases} 0 & \text{si } \Delta \mathcal{E}_{i \rightarrow f} \geq 0 \\ -\frac{\Delta \mathcal{E}_{i \rightarrow f}}{\bar{e}^2 R_t} & \text{si } \Delta \mathcal{E}_{i \rightarrow f} < 0 \end{cases} . \tag{9.51}$$

Nous retrouvons la fréquence de transition que nous avons évaluée grossièrement au chapitre 2 section II-C. En effet, cette fréquence est nulle (c'est-à-dire qu'aucun électron ne peut traverser la barrière) si la variation de l'énergie potentielle est positive, et vaut $-\Delta \mathcal{E}_{i \rightarrow f} / \bar{e}^2 R_t$ dans le cas contraire : comme à $T = 0$ K, le milieu extérieur ne peut apporter aucune énergie supplémentaire aux électrons pour passer outre le blocage de charge ; ceux-ci ne peuvent traverser la barrière qu'à la seule condition que la transition aille dans le sens d'une diminution de l'énergie potentielle du système.

IV Courant dans une structure MIMIM

IV-A Position du problème

Nous désirons maintenant connaître la caractéristique courant/tension $I(V)$ du dispositif MIMIM représenté en figure 9.10, à partir des différentes fréquences de transition calculées dans la section précédente :

- $\Gamma_{G \rightarrow \text{Dot}}$ fréquence de transition de l'électrode gauche vers l'îlot,

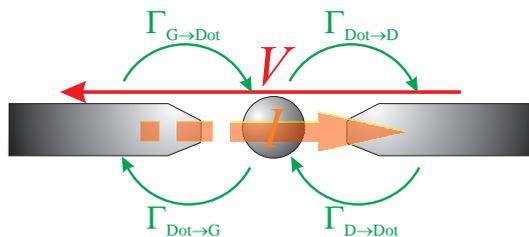


FIG. 9.10. Notations et conventions de signe utilisées.

- $\Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{G}}$ fréquence de transition de l'îlot vers l'électrode gauche,
- $\Gamma_{\text{D} \rightarrow \text{Dot}}$ fréquence de transition de l'électrode droite vers l'îlot,
- $\Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{D}}$ fréquence de transition de l'îlot vers l'électrode droite.

Pour ce faire, nous allons étudier deux techniques très différentes dans leur principe : la méthode de l'équation maîtresse et la méthode Monte-carlo, chacune d'elles ayant ses avantages et ses inconvénients.

IV-B Méthode de l'équation maîtresse

IV-B.1 Principe

Appelons $P(N, t)$ la probabilité de trouver N électrons dans l'îlot à l'instant t . La fréquence de transition des électrons, par effet tunnel, étant donnée par Γ , Γdt représente la probabilité de transition des électrons entre t et $t + dt$. Nous pouvons alors effectuer un « bilan de probabilité » (de la même manière qu'un bilan particulaire) de façon à calculer la probabilité de trouver N électrons dans l'îlot à $t + dt$

$$\begin{aligned}
 P(N, t + dt) = & P(N, t) \left[[1 - \Gamma_{\text{G} \rightarrow \text{Dot}}(N)dt][1 - \Gamma_{\text{D} \rightarrow \text{Dot}}(N)dt][1 - \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{G}}(N)dt][1 - \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{D}}(N)dt] \right] \\
 & + P(N + 1, t) \left[\Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{D}}(N + 1)dt + \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{G}}(N + 1)dt \right] \\
 & + P(N - 1, t) \left[\Gamma_{\text{D} \rightarrow \text{Dot}}(N - 1)dt + \Gamma_{\text{G} \rightarrow \text{Dot}}(N - 1)dt \right].
 \end{aligned} \tag{9.52}$$

Le premier terme de la somme correspond à la probabilité qu'il y ait déjà N électrons dans l'îlot à l'instant t et qu'il ne se passe aucun événement tunnel. Le second terme correspond à la probabilité qu'il y ait $N + 1$ électrons dans l'îlot à l'instant t et qu'une transition permette à un électron de s'échapper par l'une ou l'autre des jonctions. Enfin, le dernier terme correspond à la probabilité qu'il y ait $N - 1$ électrons dans l'îlot à l'instant t et qu'une transition permette à un électron d'être injecté dans l'îlot par l'une ou l'autre des jonctions. Bien entendu, ce bilan tient compte du fait que le blocage de Coulomb repose sur le caractère séquentiel des événements tunnel : les électrons ne peuvent passer que un par un à travers les jonctions. En ne gardant que les termes au premier ordre en dt , nous obtenons l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la probabilité de présence des électrons dans l'îlot

$$\boxed{
 \begin{aligned}
 \frac{\partial P(N, t)}{\partial t} = & P(N + 1, t) \left[\Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{D}}(N + 1) + \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{G}}(N + 1) \right] \\
 & + P(N - 1, t) \left[\Gamma_{\text{D} \rightarrow \text{Dot}}(N - 1) + \Gamma_{\text{G} \rightarrow \text{Dot}}(N - 1) \right] \\
 & - P(N, t) \left[\Gamma_{\text{G} \rightarrow \text{Dot}}(N) + \Gamma_{\text{D} \rightarrow \text{Dot}}(N) + \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{G}}(N) + \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{D}}(N) \right]
 \end{aligned}
 } \tag{9.53}$$

Dans un cadre plus général où le nombre d'électrons dans l'îlot varie de N à M entre t et $t + dt$ (passage non séquentiel), nous aurions

$$\frac{\partial P(N, t)}{\partial t} = \sum_{\substack{M \\ M \neq N}} P(M, t) \Gamma_{\text{TOT}}(M \rightarrow N) - P(N, t) \Gamma_{\text{TOT}}(N \rightarrow M), \tag{9.54}$$

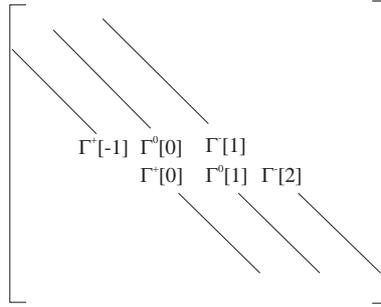


FIG. 9.11. Matrice Γ définie à l'équation différentielle (9.56) et par les coefficients (9.57). Cette matrice est de taille infinie.

avec $\Gamma_{\text{TOT}}(I \rightarrow J)$, la somme des fréquences de transition faisant passer le nombre d'électrons dans l'îlot directement de I à J .

Nous avons alors un système d'équations à résoudre (une équation pour chaque nombre N d'électrons qu'il est possible de stocker dans l'îlot). Si nous notons

$$\mathbf{P}(t) = \begin{bmatrix} \vdots \\ P(-2, t) \\ P(-1, t) \\ P(0, t) \\ P(1, t) \\ P(2, t) \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (9.55)$$

le vecteur représentant la probabilité d'avoir N (N variant de $-\infty$ à $+\infty$) électrons dans l'îlot, alors le système d'équations différentielles peut se mettre sous la forme matricielle condensée suivante :

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \Gamma \mathbf{P} \quad (9.56)$$

avec Γ , la matrice présentée en figure 9.11 et

$$\begin{cases} \Gamma^+(N) = \underset{\text{D} \rightarrow \text{Dot}}{\Gamma}(N) + \underset{\text{G} \rightarrow \text{Dot}}{\Gamma}(N) \\ \Gamma^0(N) = \underset{\text{G} \rightarrow \text{Dot}}{\Gamma}(N) + \underset{\text{D} \rightarrow \text{Dot}}{\Gamma}(N) + \underset{\text{Dot} \rightarrow \text{G}}{\Gamma}(N) + \underset{\text{Dot} \rightarrow \text{D}}{\Gamma}(N) \\ \Gamma^-(N) = \underset{\text{Dot} \rightarrow \text{D}}{\Gamma}(N) + \underset{\text{Dot} \rightarrow \text{G}}{\Gamma}(N) \end{cases} \quad (9.57)$$

IV-B.2 Résolution

À ce stade, le problème réside dans le fait que, dans une structure métallique, le nombre d'électrons en excès, ou en défaut, dans l'îlot n'est pas, *a priori*, limité. Le vecteur \mathbf{P} et, par extension, la matrice Γ , sont donc de taille infinie. Ainsi, pour déterminer l'état de charge de l'îlot à l'instant t , nous avons besoin de connaître l'ensemble des probabilités

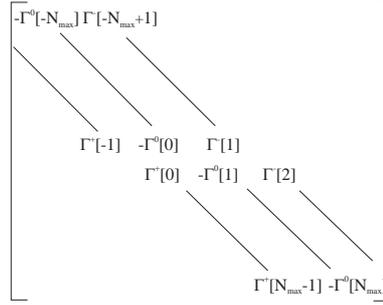


FIG. 9.12. Matrice Γ ne tenant compte que des états où le nombre d'électrons dans l'îlot varie de $-N_{\max}$ à N_{\max} . La matrice est maintenant de taille finie.

de présence des électrons dans la boîte pour N variant de $-\infty$ à $+\infty$ et l'ensemble des fréquences de transition associées. Nous sommes donc contraints de simplifier le problème en ne considérant qu'un nombre restreint d'états de charge accessibles.

Dans le cas des dispositifs à blocage de Coulomb, à tension donnée, le nombre d'électrons stockés dans l'îlot est limité du fait du phénomène de blocage de charges ; il n'est donc pas déraisonnable de supposer que pour N suffisamment grand, la probabilité de trouver N électrons dans l'îlot devient nulle. Nous limitons donc notre recherche à N compris entre $-N_{\max}$ et N_{\max} de sorte que le vecteur \mathbf{P}

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P(-N_{\max}) \\ \vdots \\ P(-1, t) \\ P(0, t) \\ P(1, t) \\ \vdots \\ P(N_{\max}) \end{bmatrix} \quad (9.58)$$

ainsi que la matrice Γ (cf. Fig. 9.12) soient de dimension finie. L'équation matricielle (9.56) reste, quant à elle, inchangée. Pour être en cohérence avec cette approximation, il faut imposer la nullité de la probabilité de transition d'un état à N_{\max} (resp. $-N_{\max}$) électrons stockés dans l'îlot vers un état à $N_{\max} + 1$ (resp. $-N_{\max} - 1$) électrons stockés.

La résolution du système ne pose alors plus aucun problème et la probabilité de présence de N électrons dans l'îlot est obtenue par l'exponentielle de la matrice Γt

$$\mathbf{P}(t) = e^{\Gamma t} \mathbf{P}(t = 0), \quad (9.59)$$

$\mathbf{P}(t = 0)$ correspondant à l'état de charge initial de l'îlot ; généralement, on prend un îlot non chargé comme état de départ :

$$\mathbf{P}(t = 0) = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ P(0, t = 0) = 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (9.60)$$

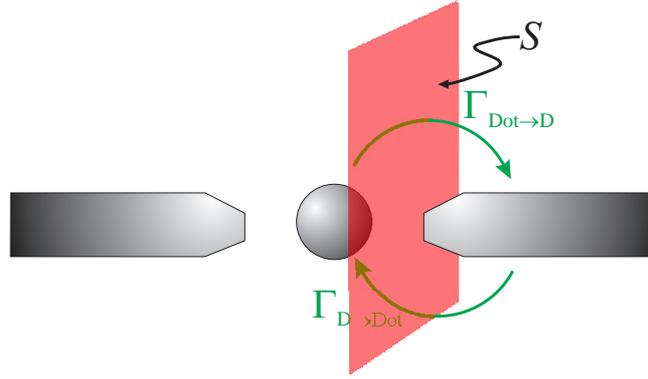


FIG. 9.13. Conventions et notations utilisées pour le calcul du courant traversant la structure. Le courant est obtenu en comptabilisant le nombre de particules ayant traversé la surface S située dans la barrière tunnel droite.

IV-B.3 Calcul du courant

Pour déduire, des résultats précédents, la valeur du courant circulant dans le dispositif, il nous suffit de compter le nombre de charges ayant traversé, entre t et $t + dt$, une surface donnée de la structure. Si nous sommes en régime stationnaire (*i.e.* quand $t \rightarrow +\infty$), le choix de la surface n'a pas d'importance. Prenons, par exemple, la surface entre l'îlot et l'électrode droite, comme le montre la figure 9.13. La charge traversant cette surface entre t et $t + dt$ s'écrit

$$dQ = -\bar{e} \left[\sum_N P(N) \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{D}}(N) dt - \sum_N P(N) \Gamma_{\text{D} \rightarrow \text{Dot}}(N) dt \right]. \quad (9.61)$$

En effet, dQ correspond bien au bilan de l'ensemble des transitions de l'îlot vers l'électrode droite (électrons qui ont passé positivement la surface) et des transitions de l'électrode droite vers l'îlot (électrons qui ont passé négativement la surface), chacune de ces transitions étant pondérée par la probabilité de trouver N électrons dans l'îlot. Nous en déduisons alors la valeur du courant I traversant la structure :

$$I = -\bar{e} \sum_N P(N) \left[\Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{D}}(N) - \Gamma_{\text{D} \rightarrow \text{Dot}}(N) \right]. \quad (9.62)$$

Cette formule est généralisable dans le cas où le nombre d'électrons stockés varie en un seul passage de N à M

$$I = -\bar{e} \sum_N \sum_{M \neq N}^M P(N) \varepsilon(M - N) \Gamma_{\text{TOT}}(N \rightarrow M). \quad (9.63)$$

où

$$\varepsilon(M - N) = \begin{cases} -1 & \text{si } M > N \text{ (électrons rentrant dans l'îlot)} \\ 1 & \text{si } M < N \text{ (électrons sortant de l'îlot)} \end{cases}, \quad (9.64)$$

et $\Gamma_{\text{TOT}}(N \rightarrow M)$ représente la fréquence de transition totale pour passer d'un nombre N à un nombre M d'électrons dans l'îlot.

IV-B.4 Simulations

Dans cette sous-section, nous allons résumer l'ensemble des étapes nécessaires à l'établissement d'une caractéristique courant/tension $I(V)$ pour un dispositif à blocage de Coulomb par la méthode de l'équation maîtresse. Nous prenons comme application la structure MIMIM déjà présentée au chapitre 2.

- La première étape consiste à calculer l'énergie potentielle totale du dispositif en fonction du nombre d'électrons N dans l'îlot et du nombre d'électrons (N_1 et N_2) ayant traversé chacune des jonctions. Dans le cas de la structure MIMIM de capacités C_1, C_2 , nous avons (cf. Eq. (2.22))

$$\mathcal{E} = \frac{1}{C_{eq}} (C_1 C_2 V^2 + (N\bar{e})^2) + \frac{\bar{e}V}{C_{eq}} (N_1 C_2 + N_2 C_1). \quad (9.65)$$

- On calcule ensuite l'ensemble des coefficients de transition tunnel entre les électrodes du système. Dans le cas d'un dispositif MIMIM ces coefficients sont au nombre de quatre ($\Gamma_{G \rightarrow \text{Dot}}, \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow G}, \Gamma_{D \rightarrow \text{Dot}}$ et $\Gamma_{\text{Dot} \rightarrow D}$) et dépendent du nombre N d'électrons présents dans l'îlot. Ces coefficients peuvent se calculer avec l'approximation de la théorie orthodoxe (Eq. (9.50)) ou en intégrant numériquement l'équation (9.46).
- La matrice \mathbf{I} est construite ainsi que l'exponentielle de $\mathbf{I}t$ (par des méthodes usuelles [140]). À partir de la probabilité initiale $\mathbf{P}(t = 0)$ de trouver N électrons dans l'îlot, nous pouvons alors déterminer la probabilité de trouver N électrons dans l'îlot en régime stationnaire $\mathbf{P}(t = +\infty)$ (sachant qu'en pratique, on prend un temps fini suffisamment grand pour être dans un tel régime²).
- Enfin, connaissant $\mathbf{P}(t = +\infty)$ nous déduisons de l'équation (9.63), la valeur du courant I traversant le dispositif.

Un exemple de simulation, utilisant la théorie orthodoxe, est présenté en figure 9.14 et est comparé au modèle analytique simple, établi au chapitre 2 section II-C : les résultats concordent parfaitement sauf dans les cas où $\beta = R_{n_1}/R_{n_2} = 1$. Cette différence provient du modèle analytique qui impose le passage des électrons d'abord par la jonction n° 2 puis par la jonction n° 1 ; comme dans le cas où $\beta = 1$ les deux jonctions ont la même transparence, il n'est pas obligatoire que le mode de passage des électrons soit dans ce sens. En fait cela dépend aussi des diagrammes de transition présentés en figures. 2.14a, 2.14b et 2.14(c) : si $\alpha = C_1/C_2 = 1$, le passage des électrons par les deux jonctions est possible, dès que la tension de polarisation dépasse le palier de blocage de Coulomb, ce qui explique l'écart important observé entre le modèle analytique et la méthode de l'équation maîtresse. En revanche, dans le cas où $\alpha = 2$, si la tension appliquée est comprise entre $\bar{e}/2C_1$ et \bar{e}/C_1 les électrons sont obligés de passer d'abord par la jonction n° 2 avant la jonction n° 1 : le modèle analytique donne alors de bons résultats. En conclusion, nous venons, grâce à la méthode de l'équation maîtresse, de confirmer les résultats obtenus par le modèle analytique du chapitre 2 qui nous avait permis d'observer les grandes tendances de la caractéristique $I(V)$.

La caractéristique complète, tirée de la méthode de l'équation maîtresse, est tracée en figure 9.15 ; mais nous ne l'étudierons en détail qu'en section V, après avoir décrit une autre méthode de détermination de la courbe $I(V)$: la méthode Monte-Carlo.

2. Une autre manière consiste à résoudre directement l'équation de régime stationnaire $\mathbf{I}\mathbf{P} = 0$, c'est-à-dire à rechercher le noyau $\mathcal{Ker}(\mathbf{I})$ de la matrice \mathbf{I} .

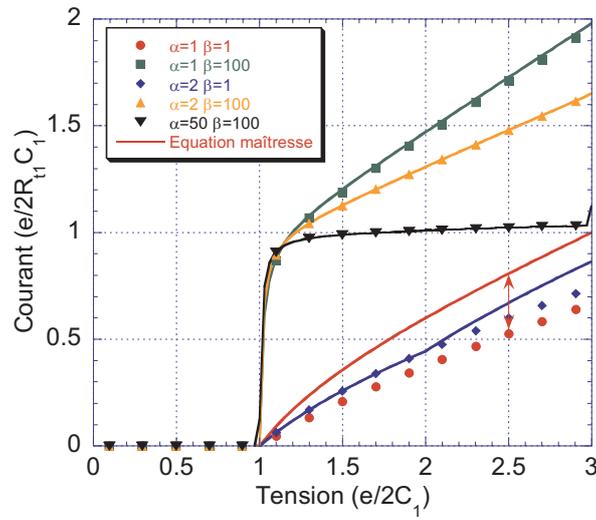


FIG. 9.14. Comparaison des caractéristiques courant/tension issues de la méthode de l'équation maître et du modèle analytique simple du chapitre 2.

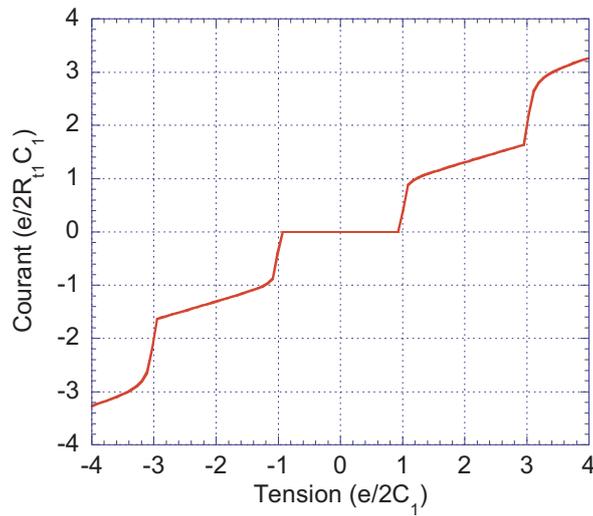


FIG. 9.15. Caractéristique typique courant/tension $I(V)$ d'une structure MIMIM pour $\alpha = 2$ et $\beta = 100$.

IV-C Méthode Monte-Carlo

IV-C.1 Principe

Plutôt que de calculer directement la probabilité de trouver N électrons dans l'îlot à l'instant t , avec la méthode Monte-carlo, on préfère suivre les particules individuellement. Ainsi, pour chacune des particules du système, on effectue un tirage au sort, basé sur les fréquences de transition tunnel, afin de savoir si elle franchit la barrière tunnel ou non. Nous introduisons, à cette fin, la notion de *temps de vol libre* τ_{vl} qui représente le temps durant lequel une particule ne subit aucune interaction³. Dans le cadre d'une description probabiliste, τ_{vl} est une variable aléatoire entièrement définie par la donnée :

- soit de sa *fonction de répartition* $F_{\tau_{vl}}(\tau) = \text{Prob}(\tau_{vl} < \tau)$ représentant la probabilité d'avoir un temps de vol libre inférieur à une certaine durée τ ,
- soit par sa *densité de probabilité* $f_{\tau_{vl}}(\tau) = \text{Prob}(\tau < \tau_{vl} < \tau + d\tau)/d\tau$, probabilité par unité de temps d'avoir un temps de vol libre compris entre τ et $\tau + d\tau$.

La première tâche à accomplir consiste donc à calculer l'une ou l'autre de ces fonctions afin de caractériser le problème.

IV-C.2 Fonctions caractéristiques du temps de vol libre

FONCTION DE RÉPARTITION

La définition de la fonction de répartition en $\tau + d\tau$ nous est donnée par

$$F_{\tau_{vl}}(\tau + d\tau) = \text{Prob}(\tau_{vl} < \tau + d\tau) = 1 - \text{Prob}(\tau_{vl} \geq \tau + d\tau). \quad (9.66)$$

Or, pour que le temps de vol libre τ_{vl} soit supérieur à $\tau + d\tau$, il faut qu'il n'y ait eu aucune interaction sur l'intervalle $[0, \tau]$ (probabilité $\text{Prob}(\tau_{vl} \geq \tau)$) ET qu'il n'y ait eu aucune interaction entre τ et $\tau + d\tau$. Or, la probabilité qu'il se soit passé une interaction i de fréquence Γ_i entre τ et $\tau + d\tau$ valant $\Gamma_i d\tau$ nous en déduisons que

$$F_{\tau_{vl}}(\tau + d\tau) = \text{Prob}(\tau_{vl} < \tau + d\tau) = 1 - \text{Prob}(\tau_{vl} \geq \tau) \prod_i (1 - \Gamma_i d\tau). \quad (9.67)$$

Si nous développons l'expression précédente et que nous ne gardons que les termes au premier ordre en $d\tau$, nous en concluons que la fonction de répartition de la variable aléatoire τ_{vl} est régie par l'équation différentielle

$$\frac{dF_{\tau_{vl}}(\tau)}{d\tau} = -\left(\sum_i \Gamma_i\right) F_{\tau_{vl}}(\tau) + \left(\sum_i \Gamma_i\right). \quad (9.68)$$

La résolution de cette équation différentielle, en considérant que $\text{Prob}(\tau_{vl} < 0) = F_{\tau_{vl}}(0) = 0$ (le temps de vol libre τ_{vl} ne pouvant, par essence, être négatif), nous donne alors l'expression de la fonction de répartition

$$F_{\tau_{vl}}(\tau) = 1 - e^{-\left(\sum_i \Gamma_i\right)\tau}, \quad (9.69)$$

3. Ici, la notion d'interaction prend un sens très large puisqu'elle inclut le passage des particules par effet tunnel.

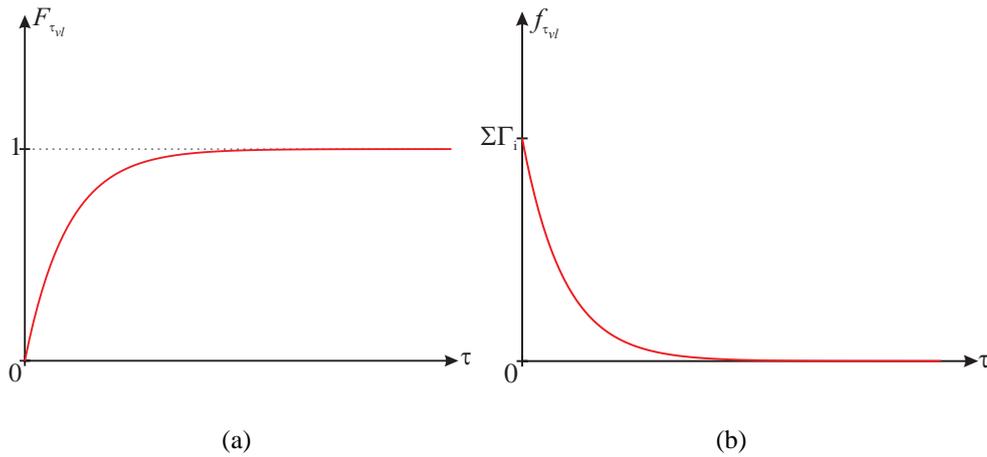


FIG. 9.16. Fonction de répartition $F_{\tau_{vl}}$ (a) et densité de probabilité $f_{\tau_{vl}}$ (b) de la variable aléatoire τ_{vl} .

et de la densité de probabilité $f_{\tau_{vl}}$

$$f_{\tau_{vl}}(\tau) = \left(\sum_i \Gamma_i \right) e^{-\left(\sum_i \Gamma_i \right) \tau}. \quad (9.70)$$

Ces fonctions sont représentées en figure 9.16.

COMMENT TIRER τ_{vl} AU SORT ?

Nous voulons tirer au sort la valeur de τ_{vl} d'une particule, de façon judicieuse, sachant, qu'informatiquement, on ne sait tirer que des nombres aléatoires distribués uniformément sur un intervalle fini $[a, b]$. Pour ce faire, nous introduisons une nouvelle variable aléatoire notée U telle que $U = g(\tau_{vl})$ avec $g : [0, +\infty[\rightarrow [a, b]$, g étant une fonction continue et dérivable, strictement croissante et bijective sur son intervalle de définition (notons que la croissance stricte nous assure la bijectivité si $[a, b]$ est l'intervalle image de $[0, +\infty[$). La densité de probabilité de U est liée à celle de τ_{vl} par un changement de variable de sorte que

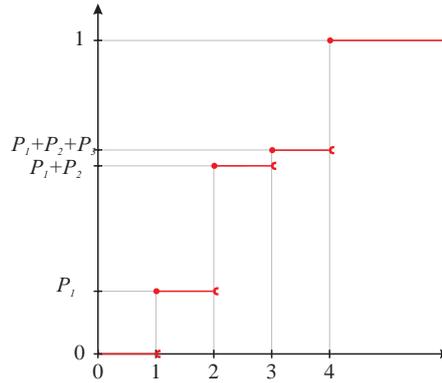
$$\begin{aligned} f_{\tau_{vl}}(\tau) d\tau &= \text{Prob}(\tau \leq \tau_{vl} < \tau + d\tau) \\ &= \text{Prob}(\tau \leq g^{-1}(U) < \tau + d\tau) && (g \text{ bijective}) \\ &= \text{Prob}(g(\tau) \leq U < g(\tau + d\tau)) && (g \text{ strictement } \nearrow) \\ &= \text{Prob}(g(\tau) \leq U < g(\tau) + dg(\tau)) && (g \text{ dérivable}) \\ &= f_U(u) dg \end{aligned} \quad (9.71)$$

soit

$$f_{\tau_{vl}}(\tau) = f_U(u) g'(\tau). \quad (9.72)$$

En prenant comme fonction g la fonction de répartition de τ_{vl} , $F_{\tau_{vl}} : [0, +\infty[\rightarrow [0, 1]$ qui possède l'ensemble des propriétés souhaitées, nous avons alors

$$f_U(u) = 1 \quad (9.73)$$


 FIG. 9.17. Fonction de répartition de la variable aléatoire discrète E_{tun} .

c'est-à-dire que la variable aléatoire U a une densité de probabilité uniforme sur l'intervalle $[0, 1]$. Informatiquement, nous tirons donc au sort la variable aléatoire uniforme U sur l'intervalle $[0, 1]$ et, sachant que $U = 1 - e^{-\sum_i \Gamma_i \tau}$, nous en déduisons la valeur du temps de vol correspondant

$$\tau_{\text{vol}} = -\frac{\ln(1 - U)}{\sum_i \Gamma_i} \quad (9.74)$$

IV-C.3 Choix du type d'événement tunnel

À présent que nous connaissons le temps au bout duquel un événement tunnel intervient, il nous faut décider quel type de transition va avoir lieu. Comme la probabilité qu'il y ait eu un événement tunnel i entre t et $t + dt$ vaut $\Gamma_i dt$, nous en déduisons que la probabilité d'avoir un événement tunnel i sur un ensemble d'événements tunnel est donnée par

$$P_i = \frac{\Gamma_i dt}{\sum_j \Gamma_j dt} = \frac{\Gamma_i}{\sum_j \Gamma_j} \quad (9.75)$$

(N.B. nous avons bien $\sum_i P_i = 1$).

Là encore, nous introduisons une nouvelle variable aléatoire discrète E_{tun} représentant le type d'événement tunnel ayant lieu lors d'une interaction. Celle-ci a pour fonction de répartition

$$F_{E_{\text{tun}}}(x) = \text{Prob}(E_{\text{tun}} < x) = \sum_{i < x} P_i. \quad (9.76)$$

Un exemple de fonction de répartition est tracée en figure 9.17 pour la structure MIMIM où, en tout, quatre interactions différentes peuvent avoir lieu.

Il nous faut maintenant trouver une nouvelle variable aléatoire, de probabilité uniforme sur un intervalle $[a, b]$, de façon à pouvoir tirer au sort le type d'événement tunnel ayant lieu. Par analogie avec le cas précédent, nous introduisons la variable aléatoire U uniforme sur $[0, 1]$, permettant un tirage au sort informatique. Montrons que la variable aléatoire $E = g(U)$ n'est autre que E_{tun} si la fonction g , tirée de la fonction de répartition de E_{tun} , s'écrit

$$E = g(U) = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 \leq U < P_1 \\ 2 & \text{si } P_1 \leq U < P_1 + P_2 \\ \vdots & \vdots \\ i & \text{si } \sum_{j=1}^{i-1} P_j \leq U < \sum_{j=1}^i P_j \end{cases} \quad (9.77)$$

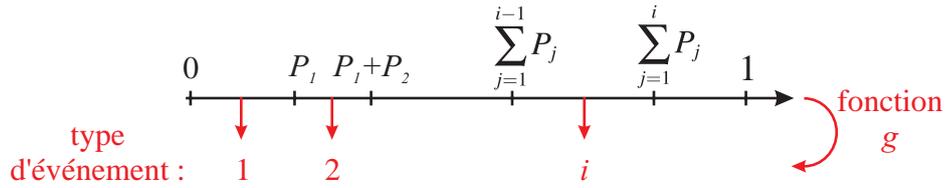


FIG. 9.18. Graphique illustrant le type d'événement tunnel à choisir après le tirage au sort du temps de vol libre τ_{vl} .

Pour cela, il suffit de montrer que E et E_{tun} ont la même fonction de répartition. Or,

$$\begin{aligned}
 F_E(x) &= \text{Prob}(E < x) \\
 &= \text{Prob}(E = 1) + \dots + \text{Prob}(E = N) && \text{avec } N \leq x < N + 1 \\
 &= \sum_{k=1}^N \text{Prob}(E = k) && \text{car } E \text{ est une V.A. discrète} \\
 &= \sum_{k=1}^N \text{Prob}\left(\sum_{j=1}^{k-1} P_j \leq U < \sum_{j=1}^k P_j\right) \\
 &= \sum_{k=1}^N F_U\left(\sum_{j=1}^k P_j\right) - F_U\left(\sum_{j=1}^{k-1} P_j\right) && \text{par définition de } F_U \\
 &= F_U\left(\sum_{j=1}^N P_j\right) - F_U(0) && \text{les termes s'éliminant 2 à 2.}
 \end{aligned}
 \tag{9.78}$$

Enfin, comme U est une variable aléatoire uniforme $F_U(u) = u$, nous trouvons donc que $F_E(x) = \sum_{j=1}^N P_j$ avec $N \leq x < N + 1$ soit $E = E_{tun}$

De façon plus concrète, il suffit de tirer au sort une variable aléatoire U uniforme entre $[0, 1]$ et de regarder dans quel intervalle (représenté par la fonction g) U se trouve, nous en déduisons ainsi quel type d'événement s'est produit (cf. Fig. 9.18 pour le cas d'une structure MIMIM).

IV-C.4 Calcul du courant et simulation

La simulation d'un dispositif à blocage de Coulomb, tel que la structure MIMIM, se révèle alors très simple : nous suivons, au cours du temps, le nombre de particules N_1 ayant traversé la jonction gauche, le nombre de particules N_2 ayant traversé la jonction droite et le nombre N d'électrons stockés dans l'îlot. À cette fin, nous tirons au sort un temps de vol libre τ_{vl} de manière à incrémenter la variable temps de cette valeur, et tirons ensuite au sort le type d'événement tunnel ayant eu lieu, de manière à modifier N_1 , N_2 et N en conséquence. L'organigramme du programme est présenté en figure 9.19.

Enfin, la valeur du courant est obtenue en effectuant la moyenne temporelle du nombre de charge ayant traversé l'une des deux jonctions

$$I = \left\langle \frac{dQ}{dt} \right\rangle = -e \left\langle \frac{\chi_{G/D}}{\tau_{vl}} \right\rangle, \tag{9.79}$$

avec

$$\chi_{G/D} = \begin{cases} 1 & \text{si un électron a traversé positivement la jonction gauche/droite pendant } \tau_{vl} \\ -1 & \text{si un électron a traversé négativement la jonction gauche/droite pendant } \tau_{vl} \\ 0 & \text{si aucun électron n'a traversé la jonction gauche/droite} \end{cases} . \tag{9.80}$$

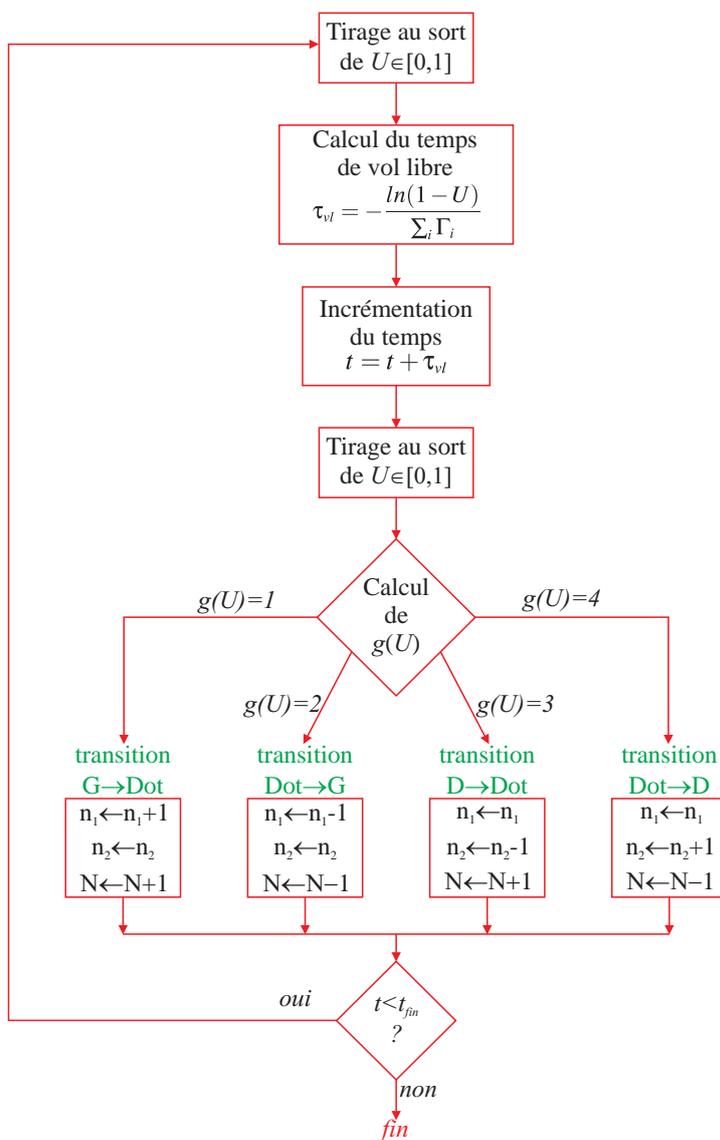


FIG. 9.19. Organigramme d'un programme de simulation Monte-Carlo d'une structure MIMIM.

L'énorme avantage des simulations Monte-Carlo repose sur leur capacité à suivre les particules individuellement, offrant une description très fine des phénomènes dynamiques dans le dispositif. Cette méthode s'avère, par exemple, particulièrement bien adaptée pour étudier le bruit généré par les dispositifs à blocage de Coulomb.

De plus, contrairement à la méthode de l'équation maîtresse, nous n'avons pas besoin de connaître l'ensemble des états possibles du dispositif afin de décrire l'évolution du système. Si cette limite reste peu contraignante, dans le cas de dispositifs simples comme les structures MIMIM, elle peut être un frein à la simulation de composants comportant un nombre élevé d'îlots : le nombre d'états évoluant comme la puissance du nombre d'îlots !

Une caractéristique courant/tension $I(V)$ est montrée en figure 9.20 pour les mêmes paramètres de simulation que la figure 9.14 avec laquelle elle est comparée. Comme nous pouvons le constater, les résultats obtenus sont identiques.

Néanmoins, la méthode Monte-Carlo présente des fluctuations de courant, parfois importantes (cf. Fig. 9.20), qui ne permettent pas toujours de tirer de la caractéristique courant/tension ses traits de caractère généraux (tension de seuil, valeur du courant au niveau des paliers de Coulomb,...) dissimulés sous le bruit de grenaille. Une solution peut passer par l'élaboration d'une méthode de calcul hybride du courant, inspirée de la méthode de l'équation maîtresse. Celle-ci s'appuie sur la détermination de la probabilité de présence des électrons dans l'îlot $P(N)$ comme nous l'avons fait pour la méthode de l'équation maîtresse. Cette probabilité se détermine très simplement puisqu'il suffit de compter, au cours d'une même simulation, le temps t_N durant lequel N électrons étaient présents dans l'îlot (N variant de $-N_{\max}$ à N_{\max}), de sorte que

$$P(N) = \frac{t_N}{t_{\text{TOT}}}, \quad (9.81)$$

avec t_{TOT} , temps total de simulation. L'application de l'expression (9.62) nous permet, alors, de remonter au courant traversant le dispositif

$$I = -\bar{e} \sum_N P(N) \left[\Gamma_{\text{Dot} \rightarrow \text{D}}(N) - \Gamma_{\text{D} \rightarrow \text{Dot}}(N) \right]. \quad (9.82)$$

Un exemple de simulation utilisant les mêmes paramètres que la précédente est présenté en figure 9.21 : la caractéristique $I(V)$ est nettement plus lisse et colle parfaitement aux résultats issus de la méthode de l'équation maîtresse. Les effets de fluctuations réduits offrent alors une bien meilleure lisibilité des propriétés générales des caractéristiques.

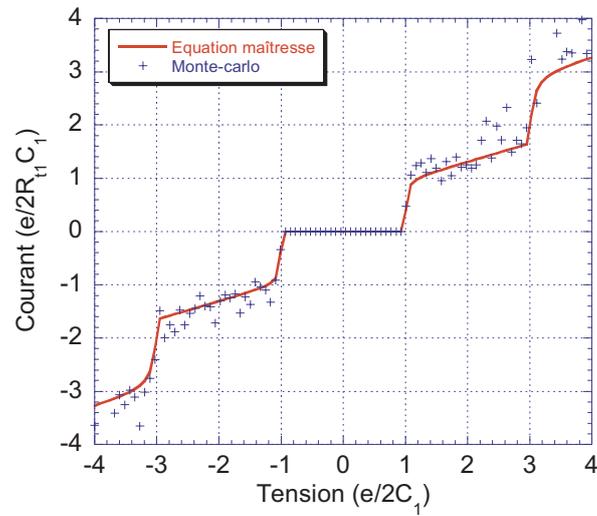


FIG. 9.20. Caractéristique courant/tension issue de la Méthode Monte-Carlo (symboles) comparée à celle obtenue à partir de la méthode de l'équation maîtresse (trait plein). Paramètres de simulation : $\alpha = 2$, $\beta = 100$.

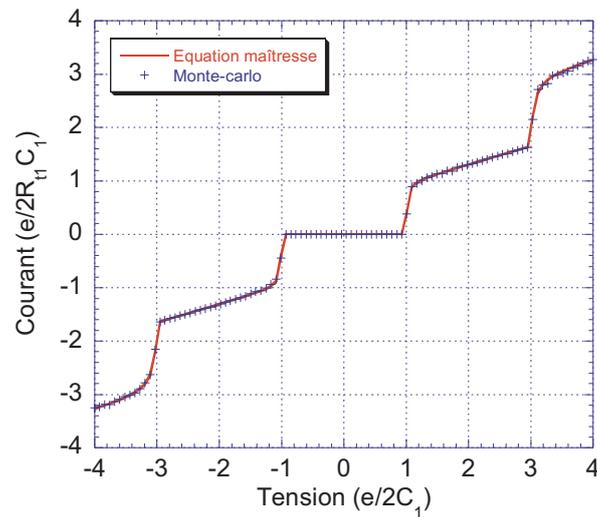


FIG. 9.21. Caractéristique courant/tension issue de la méthode Monte-Carlo avec calcul du courant via l'expression (9.82). Une comparaison est effectuée avec la méthode de l'équation maîtresse. Paramètres de simulation : $\alpha = 2$ et $\beta = 100$.

V Application et résultats

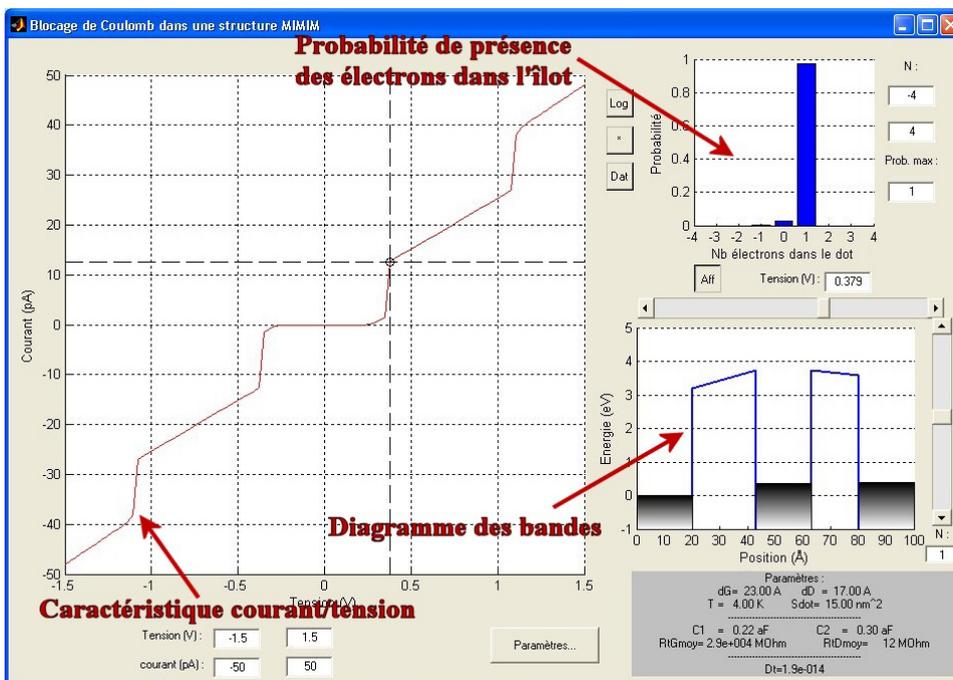
V-A Introduction et logiciel utilisé

L'ensemble des techniques et méthodes exposées dans ce chapitre a donné naissance à un logiciel, réalisé sous MATLAB, dont le but est de simuler des structures simples à blocage de Coulomb du type MIMIM. Ce logiciel, doté d'une interface utilisateur graphique (cf. Fig. 9.22), se destine, non seulement, à des activités de recherche, où l'influence des différents paramètres relatifs à la structure et la comparaison avec des résultats expérimentaux peuvent être examinées, mais aussi, à des fins pédagogiques, dans des enseignements introductifs aux composants à blocage de Coulomb.

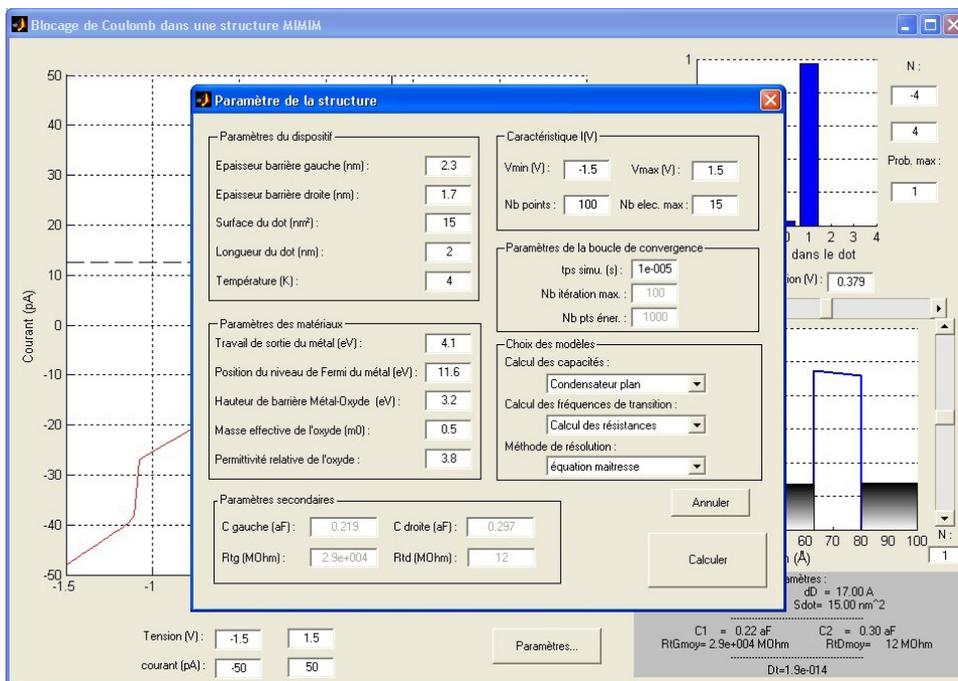
Contrairement aux simulateurs à blocage de Coulomb existant déjà [102], ce logiciel ne se limite pas à la théorie orthodoxe du blocage de Coulomb, qui repose sur le concept (discutable) de résistance tunnel afin de décrire le courant. Ainsi est-il possible de rentrer directement des paramètres physiques fondamentaux du dispositif (cf. Fig. 9.22b) tels que l'épaisseur des barrières tunnel, le travail de sortie des différents matériaux, les permittivités relatives, les dimensions de l'îlot,... pour obtenir une caractéristique courant/tension. Bien entendu, moult options sont disponibles, tant du point de vue de la détermination des fréquences de transition (résistance tunnel comme paramètre d'entrée, calcul de ces résistances ou résolution des équations (9.45) et (9.46)), que de celui de la méthode de calcul du courant (équation maîtresse ou Monte-Carlo). Les résultats s'affichent alors sur l'écran principal (cf. Fig. 9.22a) où il est possible d'observer la probabilité de présence des électrons dans l'îlot et le diagramme des bandes du dispositif, en fonction de la tension et du nombre d'électrons stockés.

À l'aide de ce logiciel, nous allons nous intéresser de plus près à l'influence des différents paramètres de la structure MIMIM sur la caractéristique courant/tension $I(V)$. En particulier, nous étudierons l'impact d'une modification des paramètres géométriques (largeurs de barrières, surface de l'îlot,...) sur l'allure du courant. Nous verrons aussi quel rôle joue la température sur les caractéristiques du dispositif. Néanmoins, en premier lieu, nous examinerons la validité de l'approximation de la résistance tunnel, largement utilisée dans les simulateurs actuels de composant à blocage de Coulomb. L'ensemble des résultats qui suivront dans les sous-sections suivantes, est issu de simulation utilisant la résolution de l'équation maîtresse.

Avant cela, il nous faut évoquer un point que nous n'avons pas encore explicité jusqu'à présent, et qui concerne la détermination des capacités C_1 et C_2 , liées respectivement aux barrières gauche et droite. Le moyen le plus précis consisterait à résoudre les équations de Maxwell tridimensionnelles dans le système électrode-oxyde-îlot cubique-oxyde-métal. Étant donné le temps de calcul nécessaire à une telle résolution, nous avons opté pour un calcul simple des capacités en supposant que les différentes jonctions peuvent être considérées comme des condensateurs plans : $C = \varepsilon S/d$, où S représente la surface de l'îlot en vis à vis de l'électrode et d la largeur de la jonction tunnel. L'intérêt d'une telle hypothèse, certes très approximative, est de pouvoir étudier rapidement l'influence des différents paramètres du dispositif ; il reste néanmoins possible d'entrer manuellement des valeurs de capacité issues, par exemple, de calculs par éléments finis ou de résultats expérimentaux.



(a)



(b)

FIG. 9.22. Captures d'écran du logiciel de simulation sous MATLAB, destiné à la simulation des structures MIMIM.

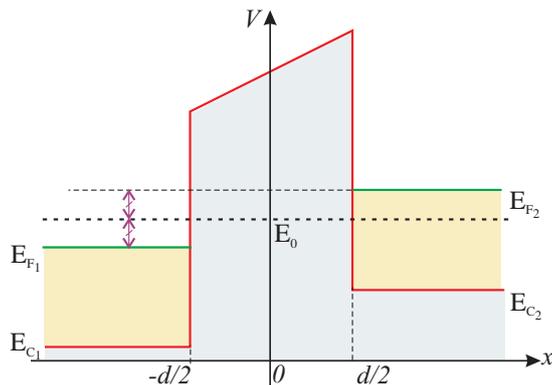


FIG. 9.23. Approximation de la résistance tunnel : nous prenons pour $|M|^2$ et les densités d'états, leur valeur à l'énergie E_0 , représentant l'énergie moyenne des électrons entre les deux contacts métalliques considérés.

V-B Approximation de la résistance tunnel

En section III-B, nous avons vu que l'évaluation de la fréquence de transition nécessitait le calcul d'une intégrale portant sur l'énergie des électrons. Sous certaines hypothèses, l'intégration pouvait être évitée grâce à l'introduction de la notion de résistance tunnel. Cette approche repose, en particulier, sur le fait que les différentes densités d'états et l'élément de matrice de transition tunnel, sont supposés constants (*i.e.* indépendants de l'énergie de l'électron). Dans le simulateur, ces constantes sont déterminées à partir de la valeur des densités d'états et de $|M|^2$ prises à l'énergie E_0 , représentant l'énergie moyenne des électrons entre les deux contacts métalliques considérés (cf. Fig. 9.23).

La précision de l'approximation de la résistance tunnel (supposée constante) est illustrée en figure 9.24 (les paramètres de simulation sont en légende de la figure). Il apparaît que celle-ci, bien que quantitativement proche du calcul intégral, reste relativement restrictive dès lors qu'il s'agit de décrire le courant aux fortes tensions de polarisation : l'allure générale de la caractéristique $I(V)$, obtenue à l'aide de l'approximation de la résistance tunnel, ne tient pas compte des zones de forte augmentation du courant, en particulier dans le domaine des tensions négatives. En conclusion, même si l'utilisation de la notion de résistance tunnel est très utilisée, de nos jours afin de décrire les composants à blocage de Coulomb, celle-ci apparaît limitée et n'offre pas une bonne description du comportement véritable, tant quantitatif que qualitatif, de ces dispositifs. Le calcul complet de la fréquence de transition tunnel se révèle donc préférable, au détriment d'un temps de calcul plus important.

V-C Effet de la température

La caractéristique $I(V)$ de la même structure MIMIM que précédemment est présentée en figure 9.25 pour différentes températures. Elle illustre parfaitement la disparition progressive des paliers de Coulomb avec l'augmentation de température. Pour cette structure, dont l'arête de l'îlot cubique mesure 39 \AA , le fonctionnement à 300 K reste envisageable. C'est ce que confirme le calcul de l'énergie de Coulomb $\bar{e}^2/C_{eq} \approx 0.3 \text{ eV}$ qui est bien supérieure à $k_B T$ à 300 K. Nous constatons, là encore, la nécessité d'utiliser des îlots de très petite taille afin de pouvoir observer de blocage de Coulomb à température ambiante.

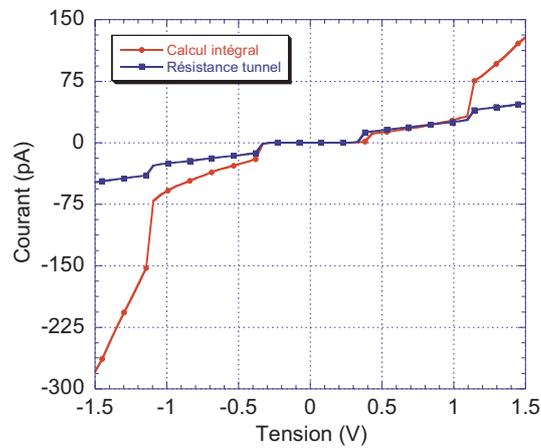


FIG. 9.24. Validité de la théorie orthodoxe par une comparaison avec une caractéristique courant/tension obtenue par la résolution des intégrales 9.45 et 9.46. Structure en Al-SiO₂-Al-SiO₂-Al, surface de l'îlot : 15 nm², épaisseur barrière gauche : 23 Å, épaisseur barrière droite : 17 Å Température : 4 K.

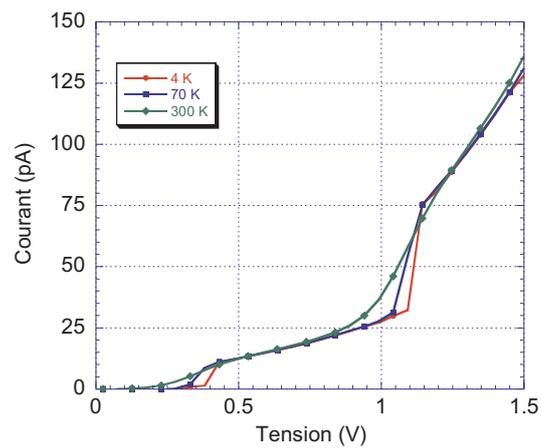


FIG. 9.25. Influence de la température sur la caractéristique $I(V)$. Les paramètres du dispositifs sont identiques à ceux utilisés dans la figure 9.24.

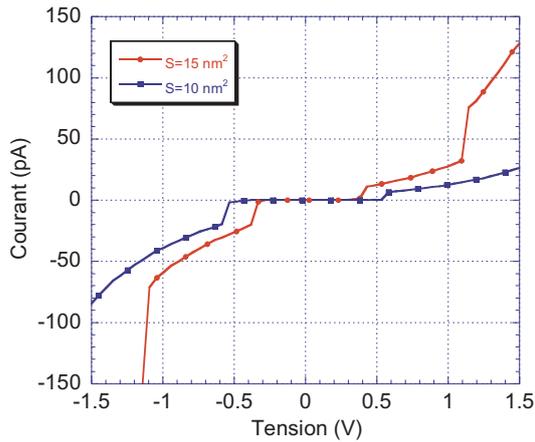


FIG. 9.26. Influence de la surface des îlots sur la caractéristique courant/tension $I(V)$. Deux surfaces 15 nm^2 et 10 nm^2 sont étudiées, les autres paramètres du dispositif restant identiques à ceux de la figure 9.24.

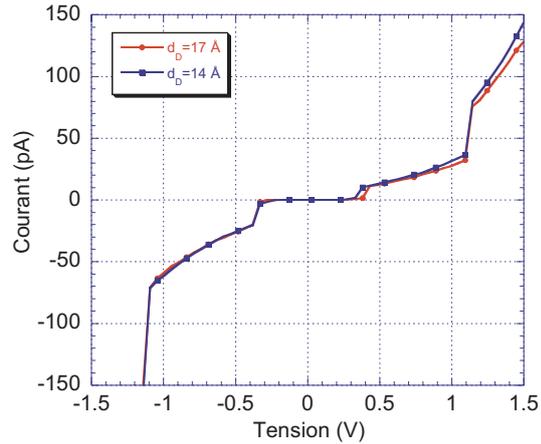


FIG. 9.27. Influence de la barrière la moins épaisse sur la caractéristique courant/tension $I(V)$. À partir de la structure MIMIM de la figure 9.24, nous étudions l'effet d'une réduction de 2 \AA de la barrière droite.

V-D Influence des paramètres géométriques

INFLUENCE DE LA TAILLE DE L'ÎLOT

Comme nous le voyons en figure 9.26, la taille de l'îlot (cubique), ici modifiée par l'intermédiaire de la surface de ses faces, influence, non seulement la largeur des différents paliers de Coulomb, mais aussi l'amplitude du courant pouvant transiter dans le dispositif. Ainsi, la réduction de la taille de l'îlot permet, certes, l'augmentation de la largeur des paliers de Coulomb (les capacités C_1 et C_2 du système diminuent) mais conduit aussi à une réduction du courant. Cette conclusion était prévisible : par analogie avec un système « classique » la diminution de la surface, à travers laquelle les électrons circulent, entraînent *ipso facto* la diminution du courant.

Un compromis doit donc être trouvé entre la réduction de la taille de l'îlot, pour une utilisation optimale du composant à température ambiante, et le fait de garder une taille d'îlot raisonnable afin d'éviter une réduction trop importante du courant (déjà relativement faible). Nous verrons, heureusement, ultérieurement, que le paramètre critique contrôlant l'amplitude du courant reste la largeur de la barrière la plus épaisse.

INFLUENCE DE LA LARGEUR DE LA BARRIÈRE LA MOINS ÉPAISSE

En figure 9.27, nous comparons la caractéristique $I(V)$ obtenue en réduisant la largeur de la barrière droite de 3 \AA , cette barrière étant la plus mince des deux barrières tunnel composant la structure MIMIM de la figure 9.24. Comme nous pouvons le constater ce changement n'influence quasiment pas la caractéristique courant/tension. En fait, la principale modification reste due au changement de la capacité C_2 modélisant la jonction droite.

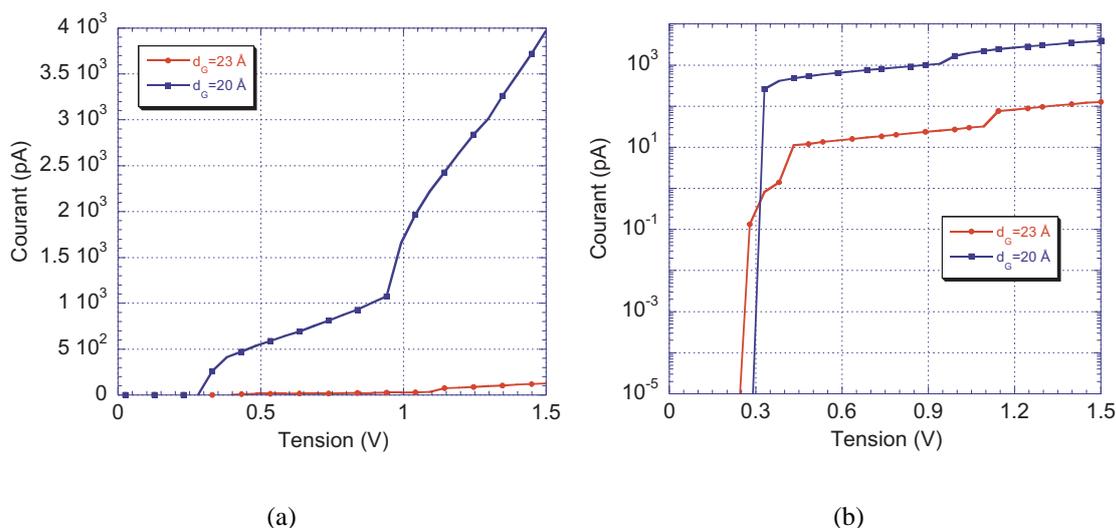


FIG. 9.28. (a) Influence de la barrière la plus épaisse sur la caractéristique courant/tension $I(V)$. À partir de la structure MIMIM de la figure 9.24, nous étudions l'effet d'une réduction de 2 Å de la barrière gauche. (b) Même courbe en échelle logarithmique.

INFLUENCE DE LA LARGEUR DE LA BARRIÈRE LA PLUS ÉPAISSE

À l'opposé, une réduction de 3 Å de l'épaisseur de la barrière gauche (la plus large des deux barrières) influence de manière considérable la valeur du courant comme le montre la figure 9.28 : celui-ci augmente, en effet, de près d'un facteur 50. Nous pouvons aussi noter une légère variation de la largeur des paliers due à la modification de la valeur de la capacité C_1 , condensateur équivalent de la jonction gauche. Nous en concluons donc que la valeur du courant est imposée par la jonction la plus épaisse, c'est-à-dire par la jonction tunnel la moins transparente. Là encore, ce phénomène n'est pas sans rappeler le comportement classique du courant, dont la valeur, dans une branche, est dictée par la plus forte résistance.

V-E Conclusion

Nous venons de décrire, dans ce chapitre, la réalisation d'un simulateur de structure MIMIM à îlot métallique. Celui-ci est basé sur une description du courant tunnel à l'aide de l'hamiltonien de transfert tunnel et offre l'avantage d'accepter la donnée de grandeurs physiques, caractéristiques du système, comme paramètres d'entrée.

La dernière étape de ce mémoire consiste maintenant à décrire la dynamique des porteurs dans des îlots semi-conducteurs où la quantification des niveaux n'est plus négligeable. Une large part des résultats exposés ici va rester valable. En fait, la principale différence repose sur la fonction d'onde utilisée pour décrire l'îlot : tandis que, dans ce chapitre, nous avons utilisé la fonction d'onde d'une électrode métallique, dans les boîtes quantiques semi-conducteurs nous allons utiliser la fonction d'onde de Hartree, dont la deuxième partie de ce mémoire a, en partie, fait l'objet.

Chapitre 10

locage de coulomb dans les structures semi-conductrices

EN RASSEMBLANT les éléments développés dans les chapitres précédents, nous sommes désormais capables de décrire le transport électronique dans un système comportant un îlot semi-conducteur. Ainsi, dans les deux derniers chapitres, la modélisation du transport, à l'aide du formalisme de l'hamiltonien de transfert tunnel, dans le cadre du blocage de Coulomb, offre l'opportunité d'évaluer les fréquences de transition tunnel à partir de la fonction d'onde des électrons dans chacune des parties du système prises séparément.

Son extension, dans le cas des structures à base d'îlots semi-conducteurs, ne pose pas de problèmes majeurs, compte tenu des résultats de la deuxième partie de ce mémoire, consacrée à la détermination de la structure électronique d'une boîte quantique par la résolution des équations de Poisson et de Schrödinger couplées. Les fonctions d'onde servant au calcul des fréquences de transition dans les îlots semi-conducteurs auront donc deux origines distinctes :

- soit, celles-ci seront déterminées analytiquement, de la même manière que dans le chapitre précédent, pour des électrons confinés dans les électrodes métalliques ;
- soit, elles seront issues d'un calcul numérique correspondant à la résolution de l'équation de Schrödinger couplée à l'équation de Poisson.

Une autre différence fondamentale, par rapport à ce que nous avons traité jusqu'à présent, dans cette troisième partie, est liée au caractère discret des niveaux d'énergie dans la boîte quantique. Ainsi, dans une boîte quantique semi-conductrice, le confinement dans les trois directions de l'espace et le petit nombre d'électrons qu'il est possible de stocker rendent impossible l'emploi de la statistique de Fermi-Dirac : chaque porteur devra donc être considéré individuellement et remplira préférentiellement le niveau de plus basse énergie de la boîte.

Nous discuterons, en outre, de la possibilité pour un électron de transférer sur un niveau excité ; ce cas n'étant, d'un point de vue théorique, pas différent du cas où l'électron passe par le niveau fondamental : seule, la fonction d'onde à considérer sera différente.

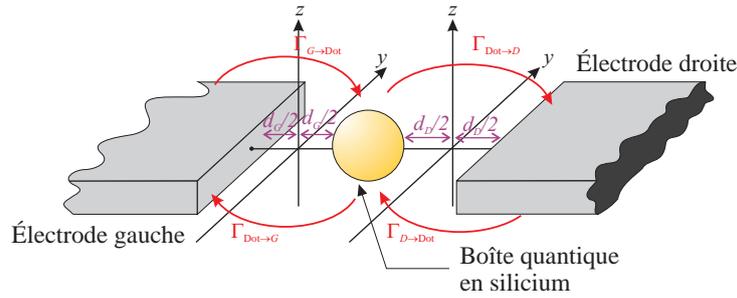


FIG. 10.1. Schéma de principe de la structure MISiIM. Cette figure présente, en outre, l'ensemble des notations utilisées dans ce chapitre. De la même manière que dans les chapitres précédents, le système global est subdivisé en plusieurs sous-systèmes ; le milieu de chacune des barrières servant de frontière.

I Fonctions d'onde dans les différentes parties du système

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à des structures du type Métal–Isolant–Boîte quantique Si–Isolant–Métal (MISiIM) telles que celle présentée en figure 10.1. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 8, la première tâche à accomplir, pour appliquer la théorie de l'hamiltonien tunnel, est de diviser le système en trois parties distinctes de façon à déterminer la fonction d'onde des électrons dans chacune de ces parties.

Le diagramme des bandes unidimensionnel du dispositif est tracé en figure 10.2 pour le cas non polarisé, et en figure 10.3, dans le cas où l'on impose une tension V sur la structure. La décomposition s'opère alors de la même manière que dans les chapitres précédents en « découpant » le système global au milieu des barrières tunnel et en prolongeant la valeur du potentiel de confinement par sa valeur prise au milieu de la barrière, comme l'indique la figure 10.3.

Le problème réside maintenant dans l'extraction d'une valeur pertinente de ce potentiel de milieu de barrière, car son origine numérique et sa variation le long des directions y et z empêchent une détermination parfaitement exacte, *a priori*. Nous allons donc voir, dans les sous-sections suivantes, comment contourner cette difficulté en approchant de façon analytique cette valeur.

I-A Dans la boîte quantique en silicium

Si, dans le cas de l'îlot en silicium, le potentiel de polarisation résulte, certes, de la résolution numérique de l'équation de Poisson, nous avons toutefois à notre disposition une approximation analytique de ce potentiel. En effet, dans le chapitre 6 en section I-C, nous avons vu que, sous certaines hypothèses, nous pouvions considérer que le vecteur excitation électrique ne possède qu'une composante suivant la direction x et que cette valeur pouvait être prise constante dans l'ensemble du dispositif :

$$D = \frac{-V \varepsilon_{\text{SiO}_2}}{L + 2a \left(\frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} - 1 \right)}, \quad (10.1)$$

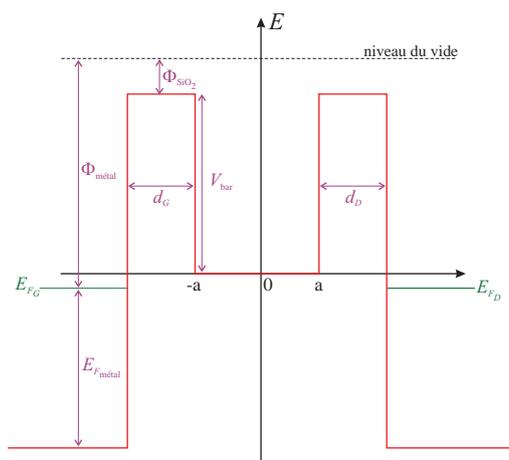


FIG. 10.2. Diagramme des bandes de la structure MISiM non polarisée.

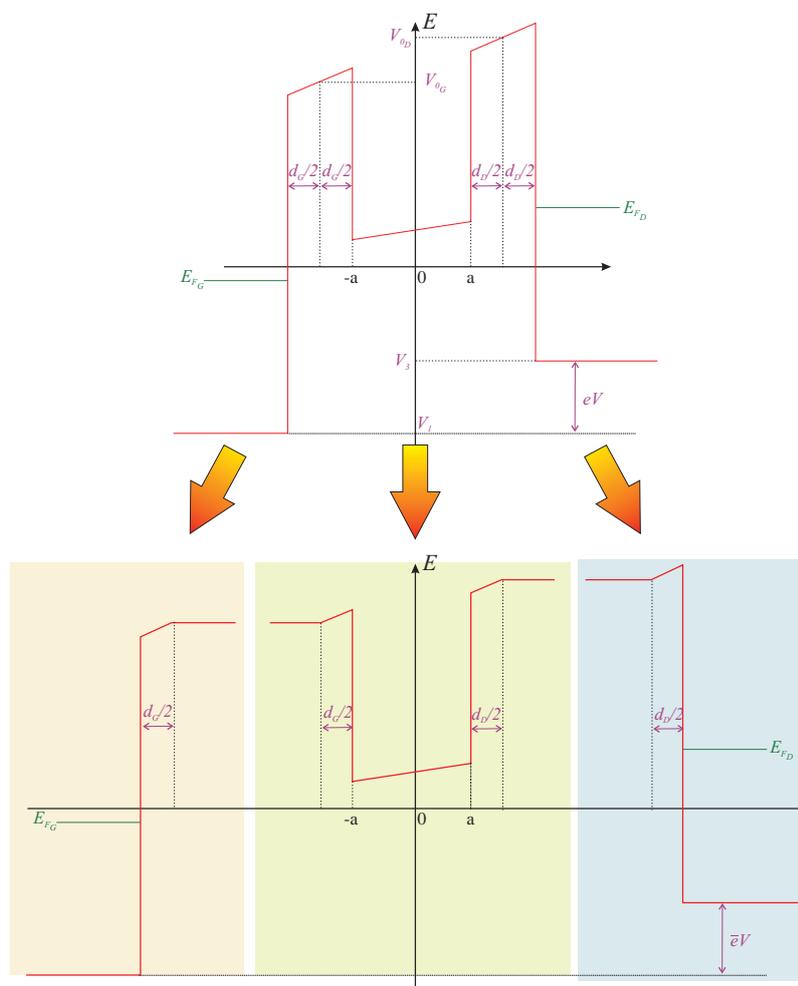


FIG. 10.3. Diagramme des bandes de la structure MISiM polarisée ainsi que la décomposition du système en trois sous-systèmes indépendants.

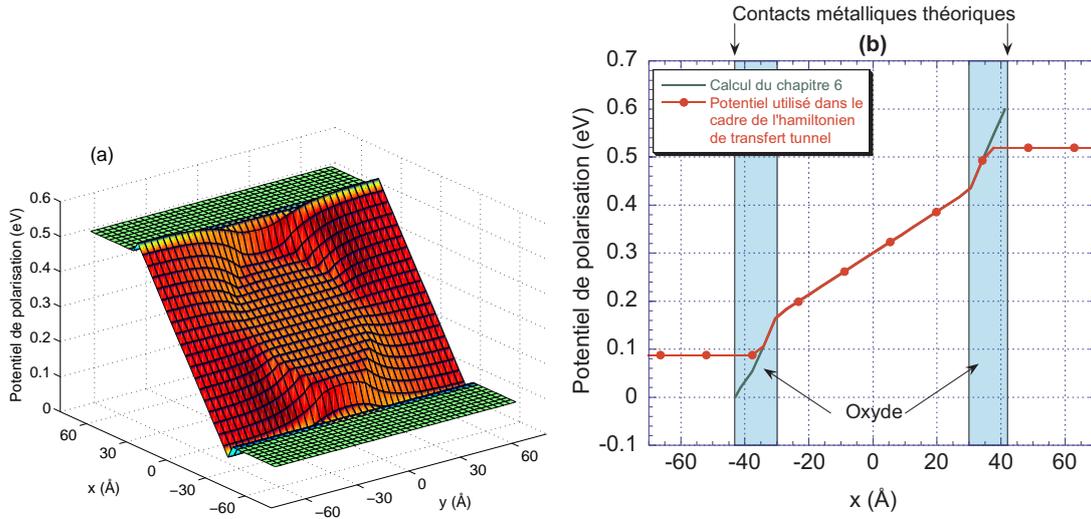


FIG. 10.4. (a) Potentiel de polarisation utilisé pour la méthode de l'hamiltonien tunnel pour une boîte quantique sphérique de 30 Å de rayon, la tension appliquée étant de 0.6 V. La largeur de la barrière gauche est de 13 Å tandis que la largeur de la barrière droite est de 12 Å. La coupe est réalisée dans le plan $z = 0$. (b) Coupe suivant la direction x du potentiel précédent pour une valeur de y située au centre de la boîte. Le cas du potentiel utilisé dans le chapitre 6 est aussi représenté pour comparaison.

les notations étant les mêmes que dans le chapitre 6 (*i.e.* L longueur du dispositif et a rayon de l'îlot de silicium si celui-ci est sphérique¹). Nous allons alors approcher la valeur des énergies V_{0G} et V_{0D} définies en figure 10.3, par le potentiel au milieu des barrières gauche et droite déterminé à l'aide du modèle analytique.

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{0G} = V_{\text{bar}} + \frac{-\bar{e}V}{L + 2a \left(\frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{Si}}} - 1 \right)} \frac{d_G}{2} \\ V_{0D} = V_{\text{bar}} + \bar{e}V - \frac{-\bar{e}V}{L + 2a \left(\frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{Si}}} - 1 \right)} \frac{d_D}{2} \end{array} \right. \quad (10.2)$$

Cette approximation offre de très bons résultats suivant la droite passant par le centre de la boîte (d'équation $y = z = 0$) puisque, comme nous pouvons le constater en figure 10.4b, les valeurs de V_{0G} et V_{0D} correspondent parfaitement aux valeurs numériques pratiques obtenues par la résolution de l'équation de Poisson (6.3). Comme dans le chapitre 6, notre approximation consiste à utiliser ces valeurs de V_{0G} et V_{0D} au-delà de $y = 0$ et $z = 0$, même si nous savons bien que la valeur du vecteur excitation électrique (10.1) devient de plus en plus litigieuse au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de la boîte. Effectivement, nous constatons que ces valeurs ne permettent pas une continuité parfaite du potentiel sur l'ensemble du dispositif (Fig. 10.4a). Toutefois, une telle discontinuité

1. Si l'on avait une boîte cubique, il faudrait prendre la longueur de son arête divisée par deux.

reste inévitable si l'on désire conserver une valeur constante du potentiel tout le long du nanocrystal.

La structure électronique de la boîte est alors calculée en fonction de la polarisation et du nombre d'électrons stockés dans l'îlot, de la même manière que dans le chapitre 6, c'est-à-dire par résolution auto-cohérente des équations couplées de Schrödinger et de Poisson². Dans la suite de ce chapitre, la fonction d'onde des électrons dans l'îlot sera notée Ψ_{Dot} .

I-B Dans les électrodes métalliques

Le cas des fonctions d'onde dans les électrodes gauche et droite, de dimensions respectives $L_{xG} \times L_{yG} \times L_{zG}$ et $L_{xD} \times L_{yD} \times L_{zD}$, a, quant à lui, déjà été traité dans le chapitre 9. Nous retrouvons donc, avec les mêmes notations de ce chapitre :

POUR L'ÉLECTRODE GAUCHE

$$\Psi_G = \begin{cases} A_G \sin [k_1(x + L_{xG} + d_G/2)] & \text{si } x < -d/2 \text{ et } |y| \leq L_{yG}/2 \text{ et } |z| \leq L_{zG}/2 \\ A_G \sin(k_1 L_{xG}) e^{-\alpha_G \frac{2}{3\bar{e}E} \frac{1}{\sqrt{V_{0G} - \mathcal{E}}} \left[(\bar{e}Ex + V_{0G} - \mathcal{E})^{3/2} - \left(-\frac{\bar{e}Ed_G}{2} + V_{0G} - \mathcal{E} \right)^{3/2} \right]} & \text{si } -d/2 \leq x < 0 \text{ et } |y| \leq L_{yG}/2 \text{ et } |z| \leq L_{zG}/2 \\ A_G \sin(k_1 L_{xG}) e^{-\alpha_G \frac{2}{3\bar{e}E} \frac{1}{\sqrt{V_{0G} - \mathcal{E}}} \left[(V_{0G} - \mathcal{E})^{3/2} - \left(-\frac{\bar{e}Ed_G}{2} + V_{0G} - \mathcal{E} \right)^{3/2} \right]} e^{-\alpha_G x} & \text{si } 0 \leq x \text{ et } |y| \leq L_{yG}/2 \text{ et } |z| \leq L_{zG}/2 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (10.3)$$

sachant que

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m_{\bar{e}}}{\hbar^2}(\mathcal{E} - V_1)} \quad \alpha_G = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}(V_{0G} - \mathcal{E})} \quad |A_G|^2 = \frac{2}{\mathcal{V}_G} \quad (10.4)$$

$$\sin^2(k_1 L_{xG}) = \frac{k_1^2}{k_1^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0}\right)^2 \alpha_G^2 \left| 1 - \frac{\bar{e}Ed_G}{2(V_{0G} - \mathcal{E})} \right|}. \quad (10.5)$$

2. L'utilisation du modèle 1D étendu est aussi possible.

POUR L'ÉLECTRODE DROITE

$$\Psi_D = \begin{cases} A_D \sin [k_3(-x + L_{x_D} + d_D/2)] \\ \text{si } x > d/2 \text{ et } |y| \leq L_{y_D}/2 \text{ et } |z| \leq L_{z_D}/2 \\ A_D \sin(k_3 L_{x_D}) e^{\alpha_D \frac{2}{3\bar{e}E} \frac{1}{\sqrt{V_{0D} - \mathcal{E}}} \left[(\bar{e}Ex + V_{0D} - \mathcal{E})^{3/2} - \left(\frac{\bar{e}Ed_D}{2} + V_{0D} - \mathcal{E} \right)^{3/2} \right]} \\ \text{si } 0 \leq x < d/2 \text{ et } |y| \leq L_{y_D}/2 \text{ et } |z| \leq L_{z_D}/2 \\ A_D \sin(k_3 L_{x_D}) e^{\alpha_D \frac{2}{3\bar{e}E} \frac{1}{\sqrt{V_{0D} - \mathcal{E}}} \left[(V_{0D} - \mathcal{E})^{3/2} - \left(\frac{\bar{e}Ed_D}{2} + V_{0D} - \mathcal{E} \right)^{3/2} \right]} e^{\alpha x} \\ \text{si } x < 0 \text{ et } |y| \leq L_{y_D}/2 \text{ et } |z| \leq L_{z_D}/2 \\ 0 \text{ sinon} \end{cases}, \quad (10.6)$$

sachant que

$$k_3 = \sqrt{\frac{2m_{\bar{e}}}{\hbar^2}(\mathcal{E} - V_3)} \quad \alpha_D = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}(V_{0D} - \mathcal{E})} \quad |A_D|^2 = \frac{2}{\mathcal{V}_D} \quad (10.7)$$

$$\sin^2(k_3 L_{x_D}) = \frac{k_3^2}{k_3^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0}\right)^2 \alpha_D^2 \left| 1 - \frac{\bar{e}Ed_D}{2(V_{0D} - \mathcal{E})} \right|}. \quad (10.8)$$

Dans les formules précédentes, \mathcal{V}_G et \mathcal{V}_D correspondent, respectivement, au volume des électrodes gauche et droite, \mathcal{E} à l'énergie de l'électron et E au champ électrique (dans la direction x) encaissé dans les barrières (en théorie non identique pour les deux barrières). Là encore, nous nous heurtons au problème de la prédétermination d'une valeur issue d'un calcul numérique et nous employons la même approche que pour l'évaluation des grandeurs V_{0G} et V_{0D} . Connaissant le vecteur excitation électrique suivant x dans le dispositif, il est aisé de déterminer le champ électrique localisé dans l'oxyde

$$E = \frac{-V}{L + 2a \left(\frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} - 1 \right)}, \quad (10.9)$$

où a représente toujours le rayon de la boîte quantique. Bien entendu, cette expression ne reste qu'une valeur approchée du véritable champ électrique. Toutefois, compte tenu des résultats du chapitre 6, cette valeur est une très bonne approximation du champ dans l'oxyde, dans une direction x située au niveau du centre de la boîte. S'agissant de l'endroit où le recouvrement entre les fonctions d'onde est le plus important, ce champ n'introduisant qu'un terme correctif dans l'élément de matrice (cf. chapitre 8 Eq. (9.40)), il est par conséquent légitime d'utiliser une telle approximation.

II Fréquence de transition tunnel électrode/boîte quantique

II-A Élément de matrice M

II-A.1 Électrode gauche \Rightarrow boîte quantique

L'élément de matrice $M_{G\Rightarrow\text{Dot}}$ quantifiant la probabilité de passage des électrons, par effet tunnel, à travers la barrière gauche nous est donné par (cf. Chap. 8)

$$M_{G\Rightarrow\text{Dot}} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \iint_{S_{\text{bar}_G}} \left(\Psi_G \vec{\nabla} \bar{\Psi}_{\text{Dot}} - \bar{\Psi}_{\text{Dot}} \vec{\nabla} \Psi_G \right) \cdot d\vec{S}, \quad (10.10)$$

avec $d\vec{S} = dydz \vec{x}$ et S_{bar_G} le plan perpendiculaire à l'axe x situé au milieu de la jonction tunnel gauche. Notons que, puisque nous travaillons avec des fonctions réelles, l'usage des fonctions d'onde conjuguées n'est pas nécessaire. Contrairement au chapitre précédent, nous ne connaissons, ici, analytiquement que Ψ_G , la fonction d'onde dans l'électrode gauche. En remplaçant son expression dans la définition de l'élément de matrice, nous trouvons alors

$$|M_{G\Rightarrow\text{Dot}}|^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2 \frac{2}{\mathcal{V}_G} \frac{k_1^2}{k_1^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0} \right)^2 \alpha_G^2} \left| 1 - \frac{\bar{e}Ed_G}{2(V_{0G} - \mathcal{E})} \right| \left| \iint_{S_{\text{bar}_G}} \left(\alpha_G \Psi_{\text{Dot}} + \frac{\partial \Psi_{\text{Dot}}}{\partial x} \right) dydz \right|^2 \times e^{-\alpha_G d_G \cdot \frac{4(V_{0G} - \mathcal{E})}{3\bar{e}Ed_G} \left[1 - \left(1 - \frac{\bar{e}Ed_G}{2(V_{0G} - \mathcal{E})} \right)^{3/2} \right]}. \quad (10.11)$$

La dérivation et l'intégration s'effectuent de manière numérique à partir de la fonction d'onde issue de la résolution auto-cohérente des équations couplées de Poisson et de Schrödinger.

II-A.2 Électrode droite \Rightarrow boîte quantique

De la même manière que précédemment, nous avons

$$M_{D\Rightarrow\text{Dot}} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \iint_{S_{\text{bar}_D}} \left(\Psi_{\text{Dot}} \vec{\nabla} \bar{\Psi}_D - \bar{\Psi}_D \vec{\nabla} \Psi_{\text{Dot}} \right) \cdot d\vec{S}, \quad (10.12)$$

où S_{bar_D} est le plan perpendiculaire à l'axe x situé au milieu de la jonction tunnel gauche. En remplaçant Ψ_D par son expression (10.6), nous obtenons

$$|M_{D\Rightarrow\text{Dot}}|^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2 \frac{2}{\mathcal{V}_D} \frac{k_3^2}{k_3^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0} \right)^2 \alpha_D^2} \left| 1 + \frac{\bar{e}Ed_D}{2(V_{0D} - \mathcal{E})} \right| \left| \iint_{S_{\text{bar}_D}} \left(\alpha_D \Psi_{\text{Dot}} - \frac{\partial \Psi_{\text{Dot}}}{\partial x} \right) dydz \right|^2 \times e^{-\alpha_D d_D \cdot \frac{4(V_{0D} - \mathcal{E})}{3\bar{e}Ed_D} \left[\left(1 + \frac{\bar{e}Ed_D}{2(V_{0D} - \mathcal{E})} \right)^{3/2} - 1 \right]}. \quad (10.13)$$

Il est rassurant de constater, qu'en inversant l'axe des x , nous retrouvons bien l'expression de $|M_{G \Rightarrow \text{Dot}}|^2$ puisque $x \longleftrightarrow -x$, $E \longleftrightarrow -E$ et $\partial \cdot / \partial x \longleftrightarrow -\partial \cdot / \partial x$ (les indices D devenant G et k_3 devenant k_1).

II-A.3 Simplification

Essayons de simplifier les éléments de matrice $|M|^2$ dans le cas où l'énergie \mathcal{E} des électrons est très inférieure à la hauteur de barrière, *i.e.* $\mathcal{E} \ll V_{\text{bar}}$. En introduisant l'expression de V_{0G} de l'équation (10.2), la condition $\mathcal{E} \ll V_{\text{bar}}$ devient

$$\mathcal{E} \ll V_{0G} - \frac{-\bar{e}V}{L + 2a \left(\frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} - 1 \right)} \frac{d_G}{2}, \quad (10.14)$$

soit, en reconnaissant l'expression (10.9) du champ électrique E dans l'oxyde

$$\frac{Ed_G}{2} \ll V_{0G} - \mathcal{E}. \quad (10.15)$$

En effectuant un développement limité de $|M_{G/D \Rightarrow \text{Dot}}|^2$ pour $\mathcal{E} \ll V_{0G/D} - \frac{Ed_{G/D}}{2}$, nous obtenons alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} |M_{G \Rightarrow \text{Dot}}|^2 \approx \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2 \frac{2}{\mathcal{V}_G} \frac{k_3^2 e^{-\alpha_G d_G}}{k_1^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0} \right)^2 \alpha_G^2} \left| \iint_{S_{\text{bar}G}} \left(\alpha_G \Psi_{\text{Dot}} + \frac{\partial \Psi_{\text{Dot}}}{\partial x} \right) dydz \right|^2 \\ |M_{D \Rightarrow \text{Dot}}|^2 \approx \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2 \frac{2}{\mathcal{V}_D} \frac{k_3^2 e^{-\alpha_D d_D}}{k_3^2 + \left(\frac{m_{\bar{e}}}{m_0} \right)^2 \alpha_D^2} \left| \iint_{S_{\text{bar}D}} \left(\alpha_D \Psi_{\text{Dot}} - \frac{\partial \Psi_{\text{Dot}}}{\partial x} \right) dydz \right|^2 \end{array} \right. \quad (10.16)$$

II-B Fréquences de transition

II-B.1 Électrode gauche \rightleftharpoons boîte quantique

Dans le calcul des fréquences de transition, nous sommes, de nouveau, confrontés à l'impossibilité de définir une statistique de Fermi ou une densité d'états dans la boîte quantique semi-conductrice, en raison du caractère discret des niveaux d'énergie. La définition de la fréquence de transition, donnée à l'équation (8.8) du chapitre 8, doit donc être modifiée en conséquence : l'intégration sur l'ensemble des énergies \mathcal{E}_{Dot} de l'îlot devient une somme discrète, cependant que nous devons considérer le nombre d'électrons présents et le nombre de places libres sur le niveau d'énergie \mathcal{E}_{Dot} au lieu de la densité d'états, selon que nous étudions, respectivement, l'arrivée ou le départ d'un électron de l'îlot. La transition d'un électron de l'électrode de gauche vers l'îlot s'écrit alors

$$\Gamma_{G \rightarrow \text{Dot}} = \sum_{\mathcal{E}_{\text{Dot}}} \int_{E_{cG}}^{+\infty} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{G \Rightarrow \text{Dot}}|^2 \rho_G(\mathcal{E}_G) \delta(\mathcal{E}_G - \mathcal{E}_{\text{Dot}}) l_{\text{Dot}}(\mathcal{E}_{\text{Dot}}) f_G(\mathcal{E}_G) d\mathcal{E}_G, \quad (10.17)$$

où f_G et ρ_G représentent respectivement la statistique de Fermi-Dirac et la densité d'états 3D dans l'électrode gauche. La fonction $l_{\text{Dot}}(\mathcal{E}_{\text{Dot}})$ correspond, quant à elle, au nombre de places libres sur le niveau d'énergie \mathcal{E}_{Dot} de l'îlot.

De par la définition de la distribution de Dirac, l'expression précédente peut se simplifier en

$$\Gamma_{G \rightarrow \text{Dot}} = \sum_{\mathcal{E}_{\text{Dot}}} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{G \Rightarrow \text{Dot}}|^2 \rho_G(\mathcal{E}_{\text{Dot}}) l_{\text{Dot}}(\mathcal{E}_{\text{Dot}}) f_G(\mathcal{E}_{\text{Dot}}). \quad (10.18)$$

Une démarche analogue conduit à l'expression de la fréquence de transition des électrons de l'îlot vers l'électrode gauche

$$\Gamma_{\text{Dot} \rightarrow G} = \sum_{\mathcal{E}_{\text{Dot}}} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{G \Rightarrow \text{Dot}}|^2 \rho_G(\mathcal{E}_{\text{Dot}}) g_{\text{Dot}}(\mathcal{E}_{\text{Dot}}) [1 - f_G(\mathcal{E}_{\text{Dot}})], \quad (10.19)$$

où la fonction $g_{\text{Dot}}(\mathcal{E}_{\text{Dot}})$ correspond au nombre d'électrons présents sur le niveau d'énergie \mathcal{E}_{Dot} .

II-B.2 Électrode droite \Rightarrow boîte quantique

De la même façon, nous trouvons

$$\begin{cases} \Gamma_{D \rightarrow \text{Dot}} = \sum_{\mathcal{E}_{\text{Dot}}} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{D \Rightarrow \text{Dot}}|^2 \rho_D(\mathcal{E}_{\text{Dot}}) l_{\text{Dot}}(\mathcal{E}_{\text{Dot}}) f_D(\mathcal{E}_{\text{Dot}}) \\ \Gamma_{\text{Dot} \rightarrow D} = \sum_{\mathcal{E}_{\text{Dot}}} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{D \Rightarrow \text{Dot}}|^2 \rho_D(\mathcal{E}_{\text{Dot}}) g_{\text{Dot}}(\mathcal{E}_{\text{Dot}}) [1 - f_D(\mathcal{E}_{\text{Dot}})] \end{cases}. \quad (10.20)$$

III Application à l'étude d'une structure MISiM

III-A Des fréquences de transition au courant : fonctions g_{Dot} et l_{Dot}

Nous n'évoquerons pas ici les diverses méthodes qui permettent de calculer le courant à partir des fréquences de transition, celles-ci ayant déjà été décrites dans le chapitre précédent et restant inchangées.

Avant de pouvoir caractériser un dispositif MISiM, il nous faut connaître les fonctions $l_{\text{Dot}}(\mathcal{E}_{\text{Dot}})$ et $g_{\text{Dot}}(\mathcal{E}_{\text{Dot}})$, autrement dit la répartition des électrons sur les différents niveaux d'énergie de la boîte. Nous supposons, à cet effet, que les électrons se répartissent dans leur état fondamental, c'est-à-dire que ceux-ci vont occuper les niveaux de la boîte du plus bas en énergie au plus haut, en remplissant au maximum le nombre de places libres mises à leur disposition. Rappelons que, dans le cas d'une boîte quantique en silicium, chacun des niveaux est, en dehors des dégénérescences dues à la géométrie, douze fois dégénéré (deux fois pour le spin et six fois pour les six vallées du silicium).

Il est, en revanche, tout à fait possible qu'un électron rentrant dans l'îlot, puisse occuper un niveau quelconque qui ne correspond pas forcément à l'état fondamental du système (cf. Fig. 10.5a). Nous faisons, en ce cas, l'hypothèse que le temps de relaxation des électrons dans la boîte est suffisamment faible devant les temps de transfert tunnel pour que l'état fondamental soit quasi-immédiatement atteint, dès l'arrivée de l'électron sur le niveau (cf. Fig. 10.5b). Ainsi, lorsqu'un électron part de la boîte quantique, il le fait

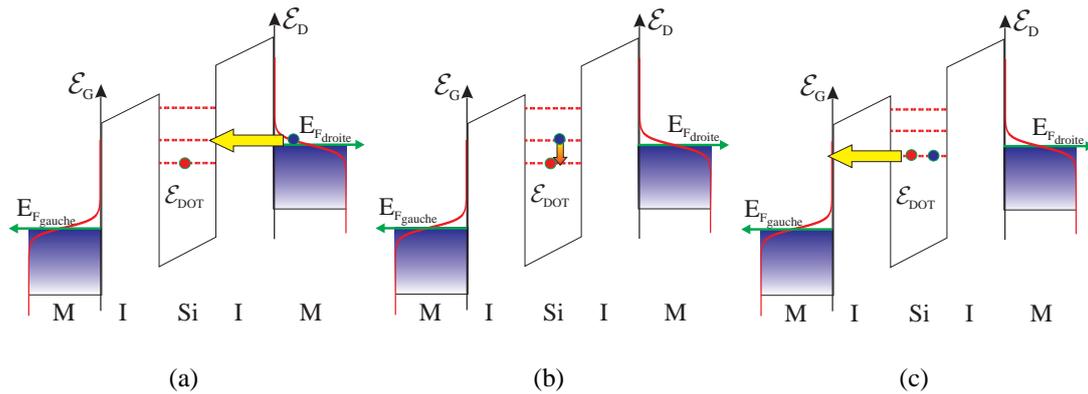


FIG. 10.5. (a) Prise en compte du premier niveau excité comme niveau de transit possible pour les électrons provenant des électrodes. La probabilité de passage des électrons sur des niveaux d'ordre supérieur se réduit avec l'augmentation de l'énergie des niveaux, à cause de la statistique de Fermi-Dirac. (b) Relaxation des porteurs de sorte que tous les électrons sortant de la boîte quantique partent du niveau fondamental (c).

toujours à partir de l'état fondamental du système et même s'il peut, en théorie, rentrer par n'importe lequel des niveaux de la boîte (cf. Fig. 10.5c).

En pratique, il est impossible de calculer la totalité des fréquences d'interaction correspondant à l'entrée d'un électron sur l'ensemble des niveaux excités qui s'offre à lui : le calcul de la structure électronique de la boîte nécessiterait un grand nombre de résolutions des équations de Schrödinger-Poisson couplées (une pour chaque tension de polarisation et pour chaque nombre d'électrons qu'il est possible de stocker dans l'îlot). Les simulations sont donc principalement réalisées en ne considérant que de la transition des électrons vers le niveau fondamental de la boîte, tout en étudiant l'effet de la prise en compte de la transition des électrons vers le premier niveau excité de l'îlot (cf. Fig. 10.5).

III-B Application et résultats

CARACTÉRISTIQUE COURANT/TENSION DE LA STRUCTURE MISiM

À partir du logiciel présenté dans le chapitre précédent, de la théorie développée dans ce chapitre et des méthodes de détermination de la structure électronique du chapitre 6, nous sommes désormais capables de déterminer la caractéristique courant/tension d'une structure MISiM. Ce calcul s'effectue en deux temps : d'une part un programme (réalisé en langage C) détermine, par la méthode de Hartree, la structure électronique de la boîte quantique utilisée dans la structure MISiM, à diverses tensions de polarisation et pour un nombre variable d'électrons stockés. D'autre part une extension du logiciel MATLAB du chapitre 9 prend le relais, afin de calculer les fréquences de transition et le courant par une méthode Monte-Carlo.

Signalons que nous voyons ici tout l'intérêt d'utiliser la méthode de Hartree, puisque la connaissance des fonctions d'onde de chacun des niveaux accessibles aux électrons, dans la boîte, est nécessaire. La théorie de la fonctionnelle de la densité, par exemple, ne l'aurait pas permis.

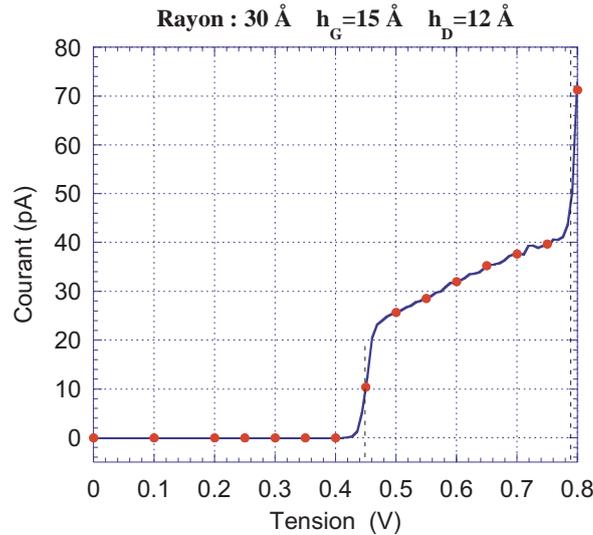


FIG. 10.6. Caractéristique $I(V)$ d'une structure MISiIM à 30 K. Le rayon de la boîte quantique en silicium est de 30 Å, la largeur de la barrière de gauche est de 15 Å tandis que celle de droite mesure 12 Å ; les électrodes sont en aluminium.

Les algorithmes utilisés, afin de déterminer la structure électronique de l'îlot en silicium souffrent de leur important temps de calcul. Une telle lourdeur numérique est un frein au calcul systématique de la structure électronique des boîtes quantiques sur une large plage de valeurs de tension. Afin de remédier à cet inconvénient, nous réalisons une interpolation polynômiale des éléments de matrice M et des niveaux d'énergie, entre deux valeurs calculées numériquement. Nous obtenons alors une caractéristique courant/tension, du type de celle présentée en figure 10.6, pour une boîte quantique en silicium de 30 Å de rayon, espacée des électrodes métalliques par une couche de silice d'épaisseur 15 Å à gauche et 12 Å à droite ; le matériau utilisé pour les électrodes étant de l'aluminium (4.1 eV de travail de sortie). Sur ce graphique, et ceux qui suivront, les symboles correspondent aux résultats obtenus par la résolution des équations 3D de Poisson-Schrödinger couplées, pour un nombre restreint de valeurs de tension, tandis que les courbes sont le résultat d'un calcul pour un grand nombre de valeurs de tension à partir de l'interpolation polynômiale des éléments de matrice M et des niveaux d'énergie. Notons, par ailleurs, que le signe de la tension appliquée est tel que les électrons circulent principalement de l'électrode droite vers l'électrode gauche *via* le niveau fondamental de l'îlot (cf. Fig. 10.5).

Dans la caractéristique tracée en figure 10.6, nous observons, à une température de 30 K un comportement de blocage de Coulomb avec un premier palier d'environ 0.44 V de largeur et un second de 0.35 V. La largeur du premier palier ne résulte pas uniquement de l'énergie de charge de l'îlot : elle dépend, non seulement de la position du premier niveau quantifié dans la boîte quantique, mais aussi de la position du niveau de Fermi des électrodes à tension nulle (ou, ce qui revient au même, de leur travail de sortie).

Ainsi que, lors de l'étude des dispositifs métalliques, nous constatons la faible valeur des courants véhiculés : quelques vingtaines de picoampères seulement pour le premier palier de courant. Nous touchons, ici, du doigt l'un des inconvénients de l'électronique à un électron : le passage individuel des porteurs est inévitablement un frein à l'obtention de courants importants. Heureusement, comme nous l'avons vu au chapitre 3, de nou-

velles façons de penser les circuits intégrés permettent de s'affranchir, en partie, de cette limitation.

INFLUENCE DE LA PRISE EN COMPTE DU PREMIER NIVEAU EXCITÉ

Dans le paragraphe précédent, seul le niveau fondamental a été considéré lors du passage des électrons vers l'îlot. Nous tenons compte en figure 10.7, pour le même dispositif que celui de la figure 10.6, de la possibilité, pour les électrons, de rentrer dans la boîte par le premier niveau excité. Les caractéristiques montrent que la prise en considération de ce niveau n'influe en rien sur les résultats. Il apparaît, en pratique, que la probabilité de passage des électrons sur ce premier niveau est nulle. Ceci vient du fait que la forme de la fonction d'onde (et notamment ses symétries particulières) de l'état d'arrivée est incompatible avec celle de la fonction d'onde de départ ; nous trouvons alors que le terme

$$\left| \iint_{S_{\text{bar } G/D}} \left(\alpha_{G/D} \psi_{\text{Dot}} \pm \frac{\partial \psi_{\text{Dot}}}{\partial x} \right) dydz \right|^2 \quad (10.21)$$

est nul (à la précision numérique près).

Il n'est toutefois pas interdit que les électrons puissent transiter par les autres niveaux excités. Néanmoins, à mesure que les niveaux montent en énergie, la probabilité de présence des électrons dans les électrodes, quantifiée par la statistique de Fermi-Dirac va en diminuant, réduisant d'autant leur probabilité de passage (cf. Fig. 10.5). Il est, par conséquent, tout à fait légitime de limiter le nombre de niveaux excités à considérer lors du transport des électrons *via* la boîte, à la fois pour des raisons pratiques (difficulté de déterminer un nombre important de niveaux en un temps de calcul raisonnable) et théoriques (au fur et à mesure de l'augmentation de l'énergie des niveaux, la probabilité de transition diminue).

INFLUENCE DE LA TAILLE DE LA BOÎTE

En figure 10.8 sont présentées les caractéristiques courant/tension de boîtes quantiques de 40 Å et 50 Å de rayon à $T = 30$ K. Si, par rapport à la figure 10.6, nous observons bien une réduction de la largeur des paliers, il est surtout très intéressant de remarquer des effets de conductance différentielle négative, d'autant plus importants que le rayon de la boîte quantique augmente.

En réalité, ce phénomène avait déjà été prédit au chapitre 6, lorsque nous avons étudié l'influence de la tension de polarisation sur l'allure de la fonction d'onde à l'intérieur de l'îlot : celle-ci avait une tendance très nette à se déplacer vers l'endroit de plus faible potentiel dans la boîte. Nous avons alors remarqué que cet effet allait à l'encontre des conditions requises à un blocage de Coulomb efficace. En effet, la fonction d'onde se déplaçant vers la barrière par où sortent majoritairement les électrons, la probabilité de sortie de ceux-ci augmente, cependant que, parallèlement, leur probabilité de rentrer dans l'îlot diminue. De ce fait, à partir d'une certaine tension la boîte se décharge plus qu'elle ne se remplit. Ne possédant aucun électron libre à l'état non polarisé (contrairement aux îlots métalliques considérés comme des réservoirs), l'îlot en silicium peut se vider entièrement et entraîner une chute de courant. Ce phénomène se révèle d'autant plus accentué que les boîtes sont de grande taille (cf. Fig. 10.8b). Comme nous allons le voir dans le paragraphe

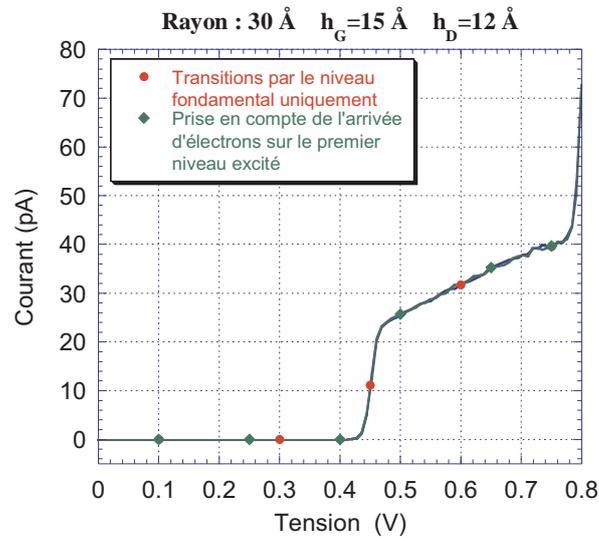


FIG. 10.7. Caractéristique $I(V)$ d'une structure MISiM avec prise en compte du premier niveau excité. Les paramètres sont identiques à ceux de la figure 10.6.

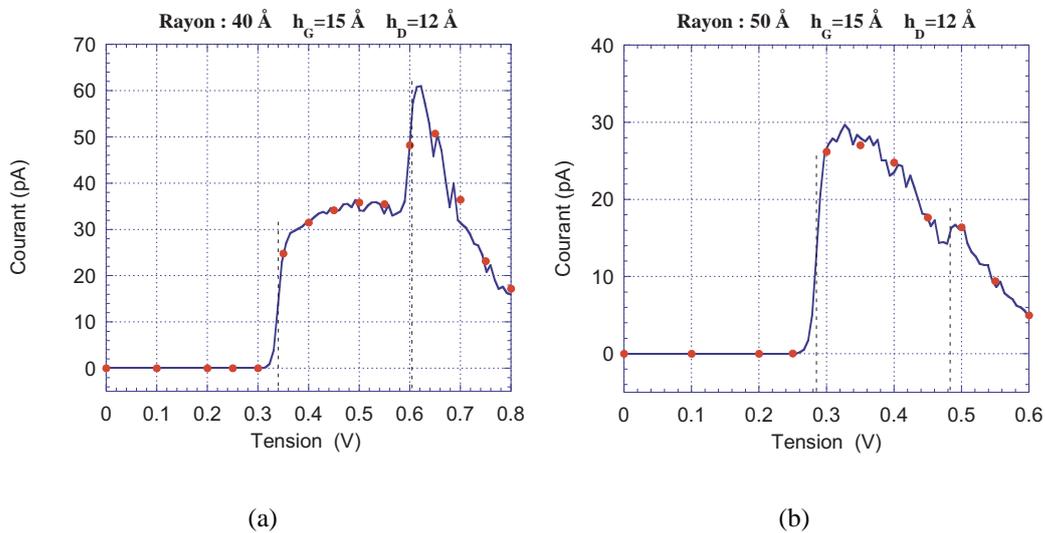


FIG. 10.8. Caractéristique $I(V)$ à 30 K de deux structures MISiM dont le rayon de l'îlot en silicium est de (a) 40 Å et (b) 50 Å. Dans les deux cas la largeur de la barrière de gauche est de 15 Å tandis que celle de droite mesure 12 Å ; les électrodes sont en aluminium. Les pointillés indiquent les seuils de chargement d'un électron supplémentaire.

suivant, nous pouvons, en large part, compenser celui-ci en dissymétrisant les largeurs de barrière tunnel de chaque côté de l'îlot.

L'allure générale des caractéristiques courant/tension obtenues se révèle donc fortement dépendante des conditions géométriques initiales. Soit nous pouvons observer des conditions de blocage de Coulomb de même nature que dans les métaux si les boîtes quantiques sont de petite taille et/ou si la largeur de la barrière tunnel par où partent les électrons est plus épaisse que celle par où ils rentrent (Fig. 10.6). Soit nous pouvons observer des oscillations de courant en fonction de la tension (Fig. 10.8a). Dans ce cas, le courant augmente dès le franchissement d'un nouveau palier de blocage de Coulomb mais décroît à nouveau à cause de l'effet de la tension sur la fonction d'onde. La caractéristique de la figure 10.8a est notamment cohérente, tant au niveau qualitatif que quantitatif, avec les premières tentatives expérimentales d'obtention d'une caractéristique courant/tension sur une structure MISiM à îlot unique [49]. Soit encore, nous pouvons avoir une décroissance forte du courant en fonction de la tension ; l'effet de la tension supplantant l'augmentation du courant due à l'arrivée d'un électron supplémentaire dans la boîte (Fig. 10.8b).

INFLUENCE DE LA BARRIÈRE GAUCHE

Comme nous l'avons déjà dit, l'effet de la tension peut largement être compensé par une augmentation de la largeur de la barrière par laquelle sortent majoritairement les électrons (ici celle de gauche, compte tenu de la tension appliquée). Ainsi, en augmentant son épaisseur, nous diminuons la probabilité de sortie des électrons de l'îlot devant la probabilité de leur rentrée : l'îlot conserve suffisamment longtemps les électrons dans la boîte pour que les phénomènes de blocage de charge interviennent.

C'est ce que nous constatons sur la figure 10.9a, où l'augmentation de 2 Å de la largeur de la barrière gauche, par rapport à la structure de la figure 10.8b, a permis l'apparition du premier palier de Coulomb. Ce faisant, nous avons toutefois détérioré de manière notable la valeur du courant véhiculé, celle-ci ayant été divisée par 5. Tout comme dans les dispositifs métalliques, la largeur de l'électrode la plus large règle aussi la valeur du courant, et cela de façon importante à cause de la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la largeur de la barrière.

A contrario, la diminution de la largeur de la barrière gauche conduit à l'accentuation du phénomène de diminution du courant avec la tension, tout en augmentant les valeurs de courant véhiculé à basse tension (Fig. 10.9b).

INFLUENCE DE LA BARRIÈRE DROITE

La barrière droite étant la barrière de plus faible épaisseur dans notre système, sa variation ne devrait pas trop influencer la valeur du courant à faible tension. En revanche, son augmentation doit contribuer à accentuer le phénomène de vidage de la boîte, la probabilité que les électrons rentrent dans la boîte diminuant. C'est effectivement ce que nous observons en figure 10.10 en la comparant à la figure 10.9a : si le courant débité en début de premier palier est sensiblement le même, il décroît très vite dans le cas d'une barrière droite de 14 Å tandis qu'il continue d'augmenter avec une barrière droite de 12 Å.

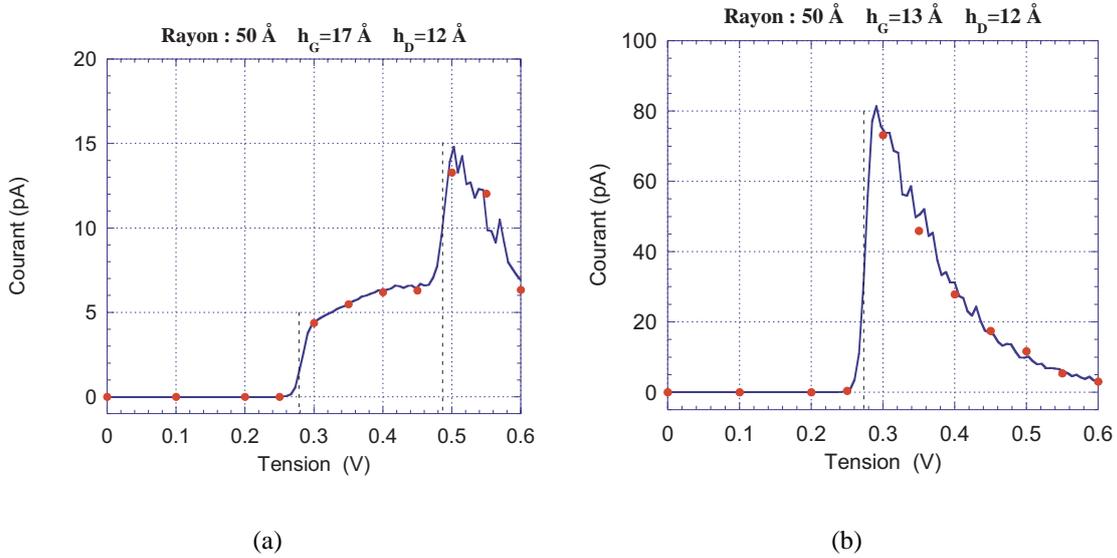


FIG. 10.9. Caractéristique $I(V)$ de deux structures MISiM dont le rayon de l'îlot en silicium est de 50 \AA à 30 K . Dans le cas (a) la largeur de la barrière gauche est de 17 \AA tandis que dans le cas (b) elle mesure 13 \AA . Dans les deux cas, la barrière droite mesure 12 \AA . Le matériau des électrodes est en aluminium.

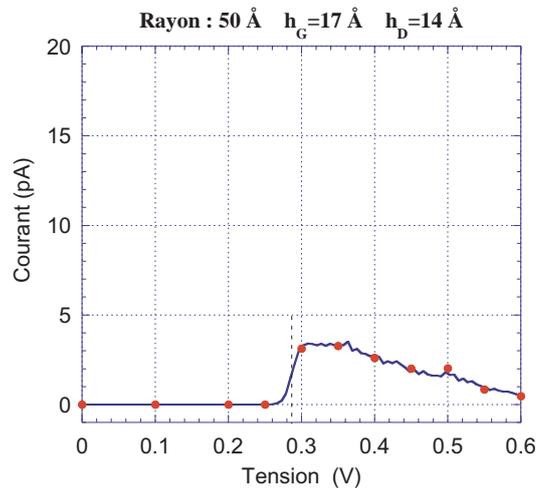


FIG. 10.10. Caractéristique $I(V)$ de deux structures MISiM dont le rayon de l'îlot en silicium est de 50 \AA à 30 K . Dans le cas de la figure 10.9a la largeur de la barrière droite est de 12 \AA , tandis que dans la présente figure, elle mesure 14 \AA . Dans les deux cas, la barrière gauche mesure 17 \AA . Le matériau des électrodes est en aluminium.

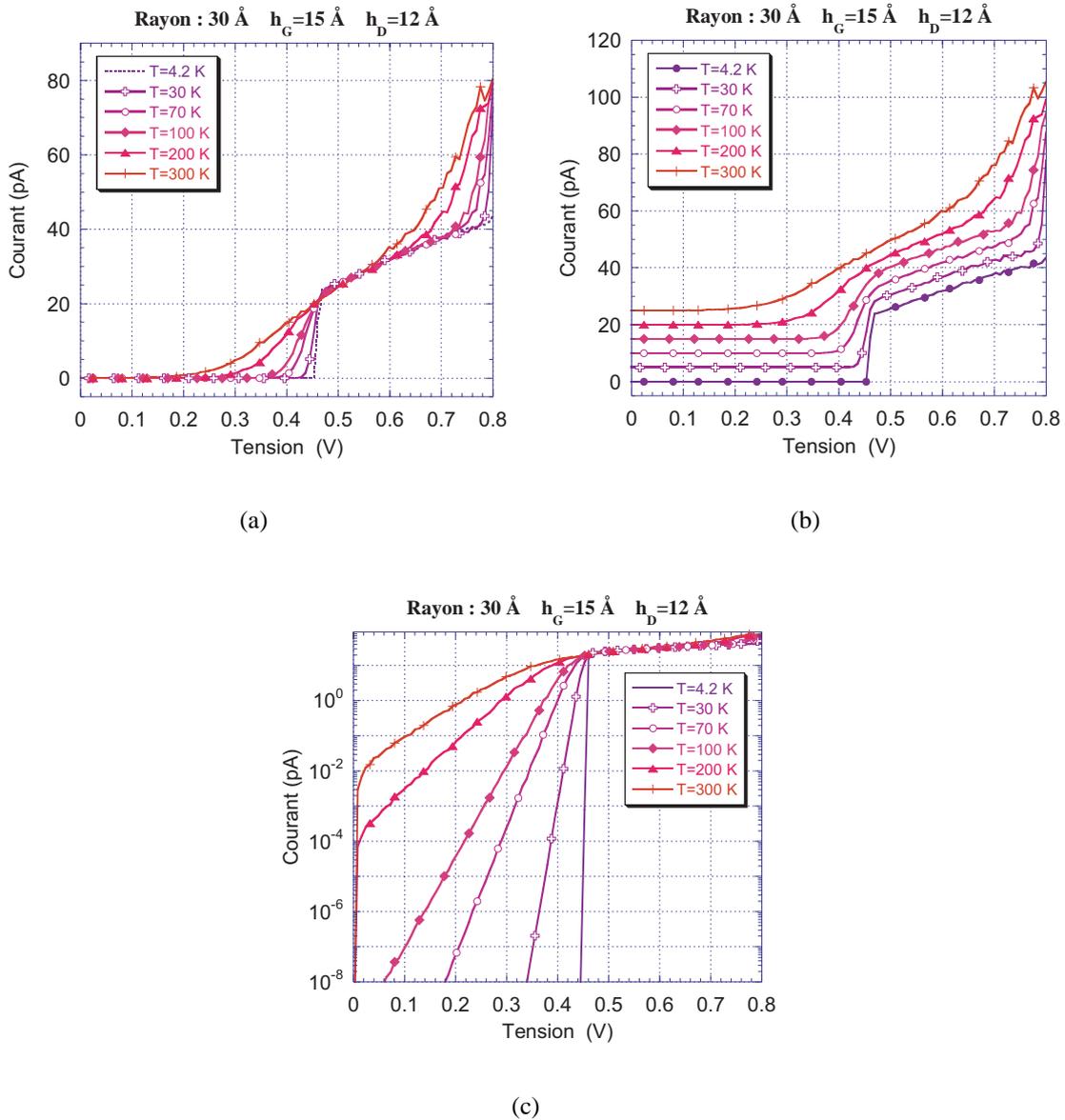


FIG. 10.11. Caractéristique $I(V)$ d'une structure MISiM en fonction de la température. Le rayon de la boîte quantique en silicium est de 30 Å, la largeur de la barrière de gauche est de 15 Å tandis que celle de droite mesure 12 Å; les électrodes sont en aluminium. Le graphique (b) est identique au (a) mise à part le fait que chaque caractéristique est translaturée sur l'axe des ordonnées pour des raisons de clarté. (c) Courbes (a) en échelle logarithmique.

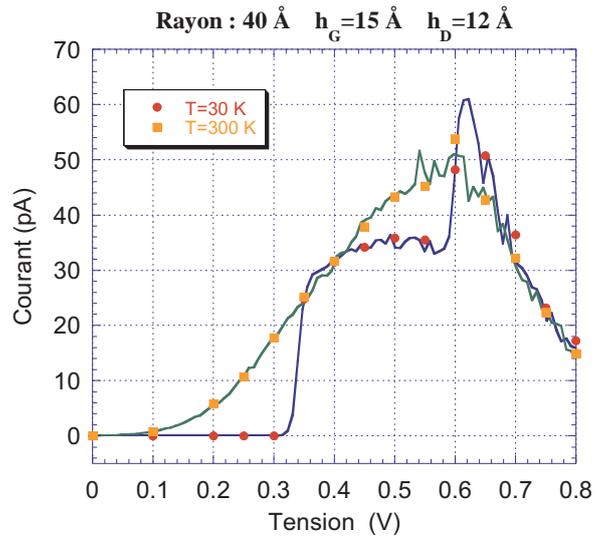


FIG. 10.12. Caractéristique $I(V)$, à 30 K et 300 K d'une structure MISiIM. Le rayon de la boîte quantique en silicium est de 40 Å, la largeur de la barrière de gauche est de 15 Å tandis que celle de droite mesure 12 Å; les électrodes sont en aluminium.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à la viabilité des structures MISiIM à température ambiante. La figure 10.11 présente les caractéristiques courant/tension, obtenues à diverses températures, d'un dispositif contenant un îlot de 30 Å de rayon. Ce dispositif a été choisi en raison de ses larges paliers de Coulomb qui en font un des plus aptes à exhiber du blocage de Coulomb à température ambiante.

Comme nous pouvons le constater, cette structure présente clairement du blocage de Coulomb jusqu'à 200 K, le premier palier étant encore parfaitement visible à 300 K; cependant, celui-ci s'estompe fortement. Nous constatons, néanmoins, la subsistance de la zone de blocage des charges. Cette zone peut être caractérisée par une pente sous le seuil qui s'élève à 100 mV/dec à 300 K (cf. Fig. 10.11c).

La figure 10.12 présente, l'influence de la température sur une caractéristique présentant une conductance différentielle négative. Tout comme précédemment, à 300 K, le premier palier de courant disparaît et laisse place à une évolution continue du courant. La zone de conductance négative reste présente et permet d'envisager une application des dispositifs à un électron dans des circuits électroniques analogiques reposant sur l'utilisation de résistances différentielles négatives (oscillateur,...)

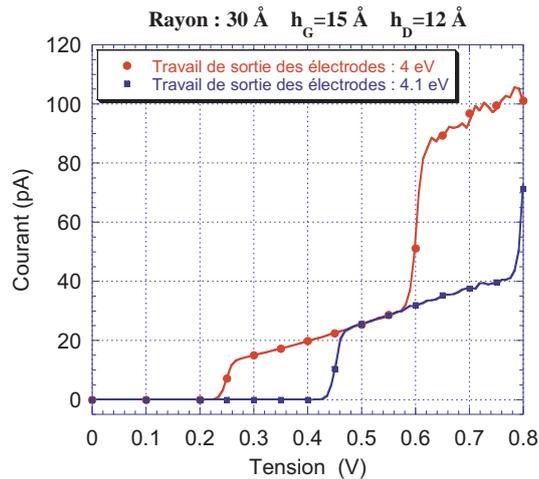


FIG. 10.13. Caractéristique $I(V)$, à 30 K, d'une structure MISiIM dont les électrodes sont d'un matériau de 4 eV de travail de sortie. Elle est comparée à celle de la structure MISiIM utilisant des électrodes en aluminium. Le rayon de la boîte quantique en silicium est de 30 Å, la largeur de la barrière de gauche est de 15 Å tandis que celle de droite mesure 12 Å.

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉLECTRODE

Nous avons vu, au premier paragraphe, que la largeur du palier de blocage total des porteurs était liée, d'une part à l'énergie électrostatique d'interaction entre les électrons ainsi qu'à la position du premier niveau quantique dans la boîte et, d'autre part à la position du niveau de Fermi des électrodes métalliques. En figure 10.13, nous présentons les résultats obtenus avec le même type de boîte qu'en figure 10.6 mais avec des électrodes dont le travail de sortie est de 4 eV (par exemple des électrodes en polysilicium). La caractéristique obtenue est très proche de celle obtenue avec des électrodes d'aluminium : tout se passe quasiment comme si nous avions effectué une translation de 0.2 eV (c'est-à-dire deux fois la différence entre les travaux de sortie des électrodes utilisées).

INFLUENCE DE LA FORME DE LA BOÎTE QUANTIQUE

Enfin, en figure 10.14, nous présentons les résultats obtenus pour des boîtes quantiques cubiques, dont le volume est équivalent à une sphère de rayon de 40 Å. Comme attendu, après l'étude des chapitres 5 et 6, les seuils de tensions des paliers de Coulomb sont identiques à ceux issus des caractéristiques de boîtes quantiques sphériques de même volume. Il en résulte que l'allure générale des caractéristiques $I(V)$ d'une structure MISiIM à boîte sphérique et celle d'une structure MISiIM à boîte cubique de même volume reste globalement semblable. En revanche, les valeurs de courant obtenues sont, de plusieurs ordres de grandeur, supérieures pour les boîtes cubiques. Ceci s'explique parfaitement par le fait que, dans les boîtes quantiques sphériques, la surface en regard de l'électrode n'est pas à égale distance de celle-ci mais est plus proche en son centre que sur les bords, contrairement aux boîtes quantiques cubiques. Compte tenu de la dépendance exponentielle des fréquences de transition avec la largeur de barrière, les conséquences sur le courant sont énormes : une boîte quantique cubique transporte alors près de 100 fois plus de courant qu'une boîte sphérique de même volume. Ces résultats confirment ceux obtenus, en référence [95], qui montrent la forte influence de la forme de la boîte quantique sur les valeurs de fréquences de transition.

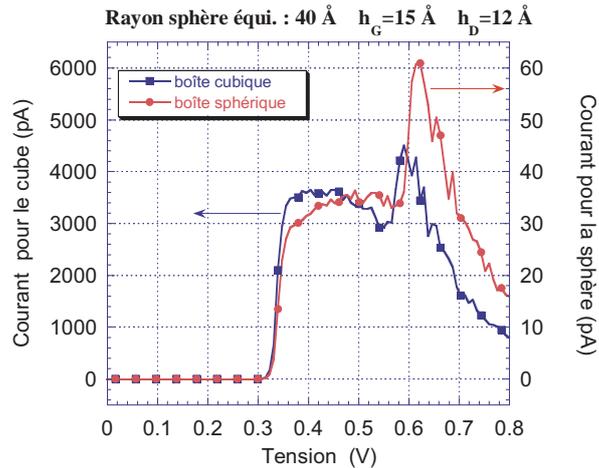


FIG. 10.14. Caractéristique $I(V)$ d'une structure MISiIM pour des boîtes quantiques de forme cubique à 30 K. Le rayon de la sphère équivalente est de 40 Å, la largeur de la barrière de gauche est de 15 Å tandis que celle de droite mesure 12 Å; les électrodes sont en aluminium.

Faut-il pour autant rejeter un modèle unique (du type du modèle 1D présenté dans les chapitres 5 et 6) capable de décrire n'importe quelle forme de boîtes quantiques? Bien entendu non, et à cela deux raisons :

- d'une part, s'il est vrai que le modèle sphérique n'est pas capable de restituer les bonnes valeurs de courant des structures MISiIM à îlot cubique (de toute façon peu réaliste), il permet cependant de comprendre les allures observées : la différence entre les caractéristiques n'étant qu'un simple facteur d'échelle ;
- d'autre part, technologiquement, les boîtes quantiques réalisées ont quasiment la forme de sphères (voire de demi-sphères [68]). Le modèle sphérique (et par extension le modèle 1D) a donc de fortes chances de décrire, avec bonheur, les îlots effectivement fabriqués.

III-C Conclusion

Ce chapitre, qui représente l'aboutissement de ce mémoire, a vu la réalisation d'un simulateur de structure à blocage de Coulomb à îlot unique de silicium (et, plus généralement, semi-conducteur). Ce simulateur, à la fois basé sur une description du courant tunnel, à l'aide de l'hamiltonien de transfert et sur l'étude des boîtes quantiques, par une résolution des équations de Schrödinger-Poisson couplées, repose la donnée de grandeurs physiques caractéristiques du système comme paramètres d'entrée. Ainsi, si certaines simulations offraient, certes, l'avantage de décrire très finement la structure électronique des boîtes quantiques semi-conductrices [94, 99, 100], le traitement des fréquences de transition restait encore limité. Or, comme nous avons pu le constater, la dépendance de la probabilité de transition avec la tension appliquée entraîne de profonds changements dans les caractéristiques des composants à blocage de Coulomb sur semi-conducteur par rapport à leurs homologues métalliques, avec, en particulier l'apparition de phénomènes de conductance différentielle négative qui ont été, effectivement, observés expérimentalement [49].

Conclusion et perspectives

Conclusion et **P**erspectives

DANS la recherche de solutions innovantes assurant la pérennité de la micro-électronique sur silicium, qui devra faire face, dans quelques années, à des limites, tant technologiques que théoriques, les dispositifs à blocage de Coulomb à semi-conducteur ont su dévoiler des atouts plus que prometteurs. Ainsi, ces composants d'avant-garde, basés sur le caractère quantique de la charge électrique, offrent une alternative possible aux circuits CMOS, tout en restant compatibles avec les technologies actuelles.

C'est, en effet, ce que nous a permis d'entrevoir la première partie de ce mémoire où, après avoir traité, dans le chapitre 1, des difficultés inhérentes à la miniaturisation intensive des transistors MOS, nous avons pu constater, dans le chapitre 2, les opportunités indéniables, en termes de contrôle, que proposent les dispositifs utilisant le phénomène de blocage de charges. Ce chapitre fut aussi l'occasion de présenter les grands traits de la théorie orthodoxe dont le rôle est de décrire le principe de fonctionnement de ces dispositifs, dans le cas de structures métalliques. Il est notamment apparu que les dimensions du système étaient un paramètre crucial pour l'obtention de caractéristiques optimales, spécialement à température ambiante.

Néanmoins, les tailles nanométriques imposées par ces composants ne vont pas sans poser un certain nombre de difficultés de fabrication, comme l'a démontré le chapitre 3. C'est pourquoi, que ces structures soient métalliques ou semi-conductrices, leur réalisation fait appel aux techniques de pointe de la lithographie, alliées à de nouvelles méthodes, basées, par exemple, sur la fabrication de nanoparticules enterrées dans de l'oxyde. L'état de l'art, présenté dans ce chapitre, nous a aussi permis d'apprécier le potentiel de ces nouveaux composants, utilisant, à leur profit, des phénomènes de nature quantique : bien qu'encore à leurs balbutiements, ils permettent déjà, notamment, d'envisager l'élaboration de cellules mémoire à haute densité d'intégration, très fiables, fonctionnant sous faible tension et ayant la possibilité de stocker plusieurs bits à la fois.

Dans un souci d'améliorer la mise au point de ces dispositifs de nouvelle génération, il est également essentiel de mieux appréhender les divers aspects de leur mode de fonctionnement, par l'intermédiaire de différentes modélisations et simulations. En particulier, ces modèles doivent tenir compte du confinement quantique survenant dans les nanocristaux de silicium. Tel fut l'objet de la deuxième partie de ce mémoire consacrée à la détermination de la structure électronique des boîtes quantiques en silicium.

De la méthode de Hartree et de la théorie de la fonctionnelle de la densité, présentées au chapitre 4, il s'est avéré que la première, bien que, théoriquement, moins apte à traiter

un système polyélectronique, était la plus à même de décrire les boîtes quantiques, dans le cadre d'une application du type blocage de Coulomb, puisqu'elle nous donne accès aux fonctions d'onde électroniques. Ce choix fut, en outre, confirmé par l'équivalence des résultats obtenus avec ceux issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les algorithmes en résultant ont alors permis de décrire, avec succès, des boîtes quantiques en silicium (ou plus généralement semi-conductrices), polarisées ou non, dans les chapitres 5 et 6. Nous avons, notamment, pu mettre en évidence la faible quantité de charges stockées dans les boîtes susceptibles d'exhiber des effets de blocage de charges à température ambiante, et l'influence du nombre d'électrons confinés sur leur spectre énergétique.

Hélas, les méthodes numériques employées ont, très vite, montré leur limite en raison du temps de calcul nécessaire à la résolution des équations couplées de Schrödinger et de Poisson tridimensionnelles. Ces méthodes ayant pour finalité d'être intégrées dans un simulateur de composants comportant une multitude de boîtes quantiques de caractéristiques variées, nous nous sommes donc penchés sur un modèle tirant parti des propriétés de symétrie des nanocristaux sphériques, polarisés (chapitre 6) ou non (chapitre 5), à la fois précis et rapide.

Néanmoins, toute modélisation, aussi bonne qu'elle soit, n'est rien si nous n'en connaissons pas les limites. Dans cette optique, le chapitre 7 s'est intéressé, à l'aide d'une description moléculaire, à la validité de l'approximation de la masse effective pour des boîtes quantiques ne comportant plus que quelques milliers d'atomes. Le modèle ainsi mis en œuvre, se présentant plus comme un « garde-fou » que comme une véritable méthode destinée à obtenir la structure électronique des nanocristaux, a de cette façon validé l'approche menée dans les chapitres précédents pour des boîtes dont le rayon est supérieur à 15 Å.

La dernière étape menant à l'élaboration d'un simulateur de composants à blocage de Coulomb passe par la modélisation du transport des électrons, par effet tunnel, à travers le système, ce à quoi la troisième partie était dévolue. Notre effort s'est porté sur la méthode de l'hamiltonien de transfert tunnel, dont la théorie et les limites ont été largement explorées au chapitre 8. Ses aptitudes à décrire avec simplicité et précision le passage séquentiel des porteurs à travers une barrière d'oxyde tunnel, dans le cadre du blocage de Coulomb, a par là même donné naissance, au chapitre 9, à un simulateur de structures Métal–Isolant–Métal–Isolant–Métal. La force du logiciel mis au point résidait dans la description, très physique, des grandeurs fondamentales du système servant de paramètres d'entrée (épaisseur d'oxyde, travail de sortie des métaux, taille de l'îlot métallique,...).

L'ensemble des méthodes et techniques explicitées dans les neuf premiers chapitres, s'est concrétisé, dans le chapitre 10, par la création d'un simulateur de composant à îlot de silicium unique, basé lui aussi sur la donnée des paramètres physiques du système. Les résultats obtenus ont alors prédit l'apparition, quelque peu inattendue, d'un effet de conductance différentielle négative. Ce phénomène, lié à la localisation de la fonction d'onde sous l'action de la tension de polarisation, n'a, à notre connaissance, été observé pour l'heure qu'expérimentalement, lors des premières tentatives d'obtention d'une caractéristique courant/tension de structures Métal–Isolant–boîte Si–Isolant–Métal à îlot unique [49].

Loin d'être exhaustif, ce travail laisse encore de nombreuses questions fondamentales et pratiques en suspens. En particulier, les phénomènes de relaxation des porteurs provenant de niveaux excités et les interactions électron-phonon n'ont pas été abordés. Il aurait, par ailleurs, été intéressant d'étudier l'impact, sur les caractéristiques en courant, de l'utilisation du modèle 1D du chapitre 6.

En outre, en tenant compte du potentiel électrostatique généré par une électrode de grille, nous aurions accès, facilement, aux caractéristiques complètes d'un dispositif plus concret : le SET à îlot semi-conducteur unique. Grâce à l'approche 3D, nous pourrions, de plus, étudier, sans grand problème, l'influence d'une charge électrique parasite dans le système.

En replaçant ce travail dans le cadre, plus général, de la réalisation d'un simulateur de dispositifs à blocage de Coulomb, tout à fait quelconques, pouvant, par exemple, comporter de nombreuses boîtes quantiques, le traitement du transport des porteurs entre deux boîtes devra aussi être pris en considération... En ce qui concerne l'étude de dispositifs hybrides, mêlant effet tunnel à un électron et architecture MOS classique, l'approche développée ici pourrait être couplée avec un simulateur Monte-Carlo, dédié à la résolution de l'équation de Boltzmann (tel que le simulateur MONACO développé à l'IEF). Dans ce but, il faudrait envisager le transfert tunnel entre une boîte quantique et un gaz 3D (voire un fil 1D).

Bien sûr, seul l'avenir nous dira si les composants à blocage de Coulomb réussiront à détrôner l'hégémonie des transistors MOS en électronique numérique. Quoi qu'il en soit, leur étude ne peut que nous aider à mieux comprendre les phénomènes physiques intervenant à de telles échelles et ainsi mieux appréhender les autres domaines connexes des nanotechnologies.

Annexes

Analyse numérique et compléments mathématiques

I Notions de fonction, d'opérateur et de fonctionnelle

I-A Définitions

ON APPELLE *fonction* une application d'une ou plusieurs variables scalaires vers un scalaire :

$$f : \text{scalaire(s)} \mapsto \text{scalaire} \quad (\text{A.1})$$

Exemple : fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$, densité électronique $n(\vec{r})$.

On appelle *opérateur* une application qui, à une fonction, associe une autre fonction :

$$\hat{O} : \text{fonction} \mapsto \text{fonction} \quad (\text{A.2})$$

Exemple : l'hamiltonien $\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \cdot + V \cdot$.

On appelle *fonctionnelle* une application qui, à une fonction, associe un scalaire :

$$F : \text{fonction} \mapsto \text{scalaire}. \quad (\text{A.3})$$

On utilise la notation $F[f]$.

Exemple : l'intégration $\int_{-\infty}^{\infty} \cdot dx$.

I-B Dérivée d'une fonctionnelle

I-B.1 Définition

Par analogie avec ce que nous connaissons des fonctions, nous pouvons considérer que la différentielle d'une fonctionnelle $F[f]$ est la partie de la différence $F[f + \delta f] - F[f]$ qui dépend linéairement de δf . Comme chaque $\delta f(x)$ peut contribuer à cette différence, la définition de la différentielle d'une fonctionnelle est donnée par :

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx, \quad (\text{A.4})$$

où la quantité $\delta F/\delta f(x)$ est la dérivée fonctionnelle de F par rapport à f , au point x . Une manière simple de déterminer la dérivée d'une fonctionnelle repose sur le développement de $F[f + \delta f] - F[f]$ en termes de δf , en ne gardant que les termes du premier ordre, et en mettant le résultat sous la forme de l'équation (A.4). Autrement dit, la dérivée $\delta F/\delta f$ peut être obtenue de la manière suivante :

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{F[f + h\Phi] - F[f]}{h} \right) = \frac{d}{dh} \Big|_{h=0} F[f + h\Phi] = \int \frac{\delta F}{\delta f} \Phi(x) dx, \quad (\text{A.5})$$

où $\Phi(x)$ est une fonction quelconque. Nous dirons qu'une fonctionnelle est différentiable si $\delta \cdot /\delta f$ existe au sens de (A.5). Comme la dérivée fonctionnelle $\delta F/\delta f$ peut dépendre de la valeur de f en tout point x , $\delta F/\delta f$ est, elle-même, une fonctionnelle de f .

I-B.2 Exemples

Examinons la dérivée, de quelques fonctionnelles, importantes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de a densité.

Exemple n° 1 :

Supposons que l'on ait une fonctionnelle du type $F[f] = \int V(x)f(x) dx$ dont nous voulons trouver la dérivée fonctionnelle. Nous calculons alors

$$F[f + h\Phi] = \int V(x) [f(x) + h\Phi(x)] dx, \quad (\text{A.6})$$

de sorte que

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{F[f + h\Phi] - F[f]}{h} \right) = \int V(x)\Phi(x) dx \triangleq \int \frac{\delta F}{\delta f} \Phi(x) dx. \quad (\text{A.7})$$

Nous en déduisons alors que

$$\boxed{\frac{\delta F}{\delta f} = V(x)}. \quad (\text{A.8})$$

Exemple n° 2 :

Supposons que l'on ait une fonctionnelle du type $F[f] = \iint g(|x' - x|)f(x)f(x') dx dx'$ dont nous voulons trouver la dérivée fonctionnelle. Nous calculons :

$$F[f + h\Phi] = \iint g(|x' - x|) [f(x) + h\Phi(x)] [f(x') + h\Phi(x')] dx dx'. \quad (\text{A.9})$$

Soit, en ne conservant que les termes du premier ordre en h ,

$$F[f + h\Phi] = F[f] + h \left\{ \iint g(|x' - x|) f(x)\Phi(x') dx dx' + \iint g(|x' - x|) f(x')\Phi(x) dx dx' \right\}. \quad (\text{A.10})$$

Les variables x et x' étant muettes et $g(|x' - x|) = g(|x - x'|)$, nous pouvons interchanger les deux variables d'intégration dans la première intégrale pour trouver que :

$$\delta F = 2 \int \left\{ \int g(|x' - x|) f(x') dx' \right\} \Phi(x) dx. \quad (\text{A.11})$$

Soit

$$\boxed{\frac{\delta F}{\delta f} = 2 \int g(|x' - x|) f(x') dx'}. \quad (\text{A.12})$$

II Multiplicateurs de Lagrange

L'enjeu de cette section est de résoudre un problème de minimisation sous contrainte(s).

II-A Position du problème

Considérons une fonction réelle $f(x, y, z)$ de trois variables, réelles et indépendantes, dont nous désirons connaître un extrêmu. La condition nécessaire et suffisante pour que le triplet (x_m, y_m, z_m) corresponde à la position d'un extrêmu s'écrit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz = 0 \quad \text{en } (x_m, y_m, z_m), \quad (\text{A.13})$$

c'est-à-dire, puisque x, y, z sont indépendantes,

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial z} = 0 \quad \text{en } (x_m, y_m, z_m). \quad (\text{A.14})$$

Toutefois, il n'est pas rare que la physique du problème impose une certaine contrainte que nous pouvons écrire formellement

$$\varphi(x, y, z) = 0. \quad (\text{A.15})$$

De ce fait, les variables x, y, z ne sont plus indépendantes.

La solution immédiate, qui vient à l'esprit, est d'utiliser la relation (A.15) afin d'éliminer une des variables et de résoudre $df = 0$ avec un nombre plus restreint de variables indépendantes. Hélas, en pratique, notamment si l'équation (A.15) est non linéaire, cette approche n'est pas toujours possible ; c'est pourquoi, on utilise souvent, comme alternative, la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

II-B La méthode des multiplicateurs de Lagrange

Le principe général de la méthode des multiplicateurs de Lagrange est de convertir un problème sous contrainte(s) en un problème qui en est dépourvu, dans lequel lesdites contraintes sont intégrées à l'expression de minimisation (A.13).

Partons du problème de la recherche des extrêma de $f(x, y, z)$ sous la contrainte $\varphi(x, y, z) = 0$. La condition $df = 0$ pour que (x_m, y_m, z_m) soit la position d'un extrêmu de f reste vraie, cependant x, y , et z n'étant plus indépendantes, la condition (A.14) est fautive. Supposons, alors, que x et y soient indépendantes et que la variable z soit donnée par $\varphi(x, y, z) = 0$ (ceci n'entame en aucun cas la généralité de la preuve). De $\varphi(x, y, z) = 0$ nous tirons alors que

$$\forall (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \quad d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz = 0; \quad (\text{A.16})$$

comme, en outre,

$$df = 0 \quad \text{en } (x_m, y_m, z_m), \quad (\text{A.17})$$

nous en déduisons qu'en (x_m, y_m, z_m) :

$$\forall \lambda \in \mathbb{R} \quad df + \lambda d\varphi = 0. \quad (\text{A.18})$$

La fonction $L = f + \lambda\varphi$ et le paramètre λ sont appelés respectivement lagrangien et multiplicateur de Lagrange.

En (x_m, y_m, z_m) , et ce quel que soit λ appartenant à \mathbb{R} , nous avons

$$dL = \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) dz = 0. \quad (\text{A.19})$$

Cette relation est en particulier vraie pour λ tel que

$$\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad \text{en } (x_m, y_m, z_m). \quad (\text{A.20})$$

Remarquons que x et y étant choisies comme variables indépendantes nous avons fort heureusement $\partial\varphi/\partial z \neq 0$. La relation $dL = 0$ s'écrit alors simplement

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) dy = 0. \quad (\text{A.21})$$

Soit, puisque x et y sont indépendantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0 \end{cases} \quad \text{en } (x_m, y_m, z_m). \quad (\text{A.22})$$

Ajouté aux autres relations :

$$\varphi(x_m, y_m, z_m) = 0, \quad (\text{A.23})$$

et λ tel qu'en (x_m, y_m, z_m)

$$\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0, \quad (\text{A.24})$$

nous sommes amenés à résoudre quatre équations à quatre inconnues en vue de trouver (x_m, y_m, z_m) . Remarquons que le coefficient λ n'a pas forcément besoin d'être calculé explicitement ; il peut être éliminé dans les équations précédentes, comme nous allons le voir dans l'exemple suivant.

II-C Exemple

Soit le problème classique de mécanique quantique d'une particule de masse m dans une boîte parallélépipédique. L'énergie de l'état fondamental est donnée par [133]

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right). \quad (\text{A.25})$$

Nous cherchons les caractéristiques de la boîte de volume $V_0 = abc = \text{cste}$ qui minimise cette énergie. En reprenant les notations précédentes, nous avons donc

$$f(a, b, c) = E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right) \quad (\text{A.26})$$

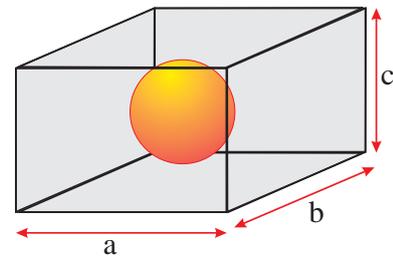


FIG. A.1. Une boîte quantique de dimension $a \times b \times c$

$$\varphi(a, b, c) = abc - V_0 \quad (\text{A.27})$$

Soit à résoudre :

$$\frac{\partial f}{\partial a} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial a} = -\frac{h^2}{4m} \frac{1}{a^3} + \lambda b c = 0 \quad (\text{A.28})$$

$$\frac{\partial f}{\partial b} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial b} = -\frac{h^2}{4m} \frac{1}{b^3} + \lambda a c = 0 \quad (\text{A.29})$$

avec $abc = V_0$ et

$$\frac{\partial f}{\partial c} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial c} = -\frac{h^2}{4m} \frac{1}{c^3} + \lambda b a = 0 \quad (\text{A.30})$$

D'où

$$a \times (\text{A.28}) \Rightarrow \lambda a b c = \frac{h^2}{4m a^2}, \quad (\text{A.31})$$

$$b \times (\text{A.29}) \Rightarrow \lambda a b c = \frac{h^2}{4m b^2}, \quad (\text{A.32})$$

$$c \times (\text{A.30}) \Rightarrow \lambda a b c = \frac{h^2}{4m c^2}. \quad (\text{A.33})$$

Et donc

$$\boxed{a = b = c = \sqrt[3]{V_0}}. \quad (\text{A.34})$$

La méthode des multiplicateurs de Lagrange nous a, par conséquent, donné, très simplement, le fait que l'énergie E est minimale si la boîte de volume V_0 est un cube. En outre, nous n'avons pas eu besoin de calculer explicitement λ .

III Résolution d'un problème aux valeurs propres

III-A La méthode QR

La méthode QR est une méthode classiquement utilisée pour déterminer les éléments propres d'une matrice dense H . Son principe¹ repose sur une série de transformations orthogonales, du type $H_{i+1} = {}^t Q_i H_i Q_i$ ($H_0 = H$), conservant les valeurs/vecteurs propres, mais où, à chaque étape, les sous-diagonales de H_i deviennent de plus en plus petites jusqu'à devenir négligeables. La matrice H_i converge ainsi vers une matrice triangulaire dont les valeurs propres sont directement lues sur la diagonale.

Cependant, dans le cas général, calculer des transformations orthogonales se révèle trop désavantageux d'un point de vue du temps de calcul. Une première étape consiste, par suite, à transformer la matrice H en une matrice de Hessenberg², de manière à favoriser les calculs ultérieurs des transformations élémentaires. La réduction d'une matrice H en une matrice de Hessenberg peut être menée à l'aide de l'algorithme de Householder [140].

L'algorithme QR se présente alors de la façon suivante :

- Algorithme de Householder : \hat{H} matrice de Hessenberg
 \hat{H} a les mêmes valeurs propres que H
 $\hat{H} = P^{-1} H P$
- initialisation $V_0 \leftarrow \mathbb{I}_d$
 - POUR i allant de 1 jusqu'à « convergence »
 - factorisation $\hat{H}_i = Q_i R_i$
avec Q_i orthogonale et R_i triangulaire supérieure
 - $\hat{H}_{i+1} \leftarrow R_i Q_i$
c'est-à-dire $\hat{H}_{i+1} = Q_i^{-1} \hat{H}_i Q_i = {}^t Q_i \hat{H}_i Q_i$
 - $V_{i+1} = V_i Q_i$
 - FIN POUR
- Valeurs propres : $\text{diag}(\hat{H}_i)$
- Vecteurs propres : $V = P V_i$
- FIN

1. Nous ne nous intéressons, dans cette section, qu'au cas des matrices à coefficients réels, mais une généralisation peut être effectuée pour des matrices complexes. Dans un tel cas les transpositions deviennent des transpositions conjuguées.

2. Une matrice de Hessenberg est une matrice dont tous les éléments situés en dessous de la première sous-diagonale sont nuls.

À chaque itération de la boucle de convergence, et au fur et à mesure que la sous-diagonale de \hat{H}_i devient négligeable, la diagonale de la matrice \hat{H}_i tend vers les valeurs propres de H . Les vecteurs propres, quant à eux, peuvent être facilement déterminés à partir du produit de chacune des transformations orthogonales élémentaires.

Une amélioration (très usitée en pratique) est obtenue en introduisant un décalage σ_i à chaque itération : elle est basée sur la propriété

$$\hat{H}_{i+1} = {}^t Q_i \hat{H}_i Q_i = {}^t Q_i (\hat{H}_i - \sigma_i \mathbb{I}_d) Q_i + \sigma_i \mathbb{I}_d. \quad (\text{A.35})$$

L'algorithme devient alors :

- Algorithme de Householder : \hat{H} matrice de Hessenberg
 \hat{H} a les mêmes valeurs propres que H
 $\hat{H} = P^{-1} H P$
- initialisation $V_0 \leftarrow \mathbb{I}_d$
 - RÉPÉTER
 - choix d'un décalage σ_i
 - factorisation $\hat{H}_i - \sigma_i \mathbb{I}_d = Q_i R_i$
 avec Q_i orthogonale et R_i triangulaire supérieure
 - $\hat{H}_{i+1} \leftarrow R_i Q_i + \sigma_i \mathbb{I}_d$
 - $V_{i+1} = V_i Q_i$
 - TANT QUE les éléments sous-diagonaux de \hat{H}_i sont supérieurs à une certaine tolérance
- Valeurs propres : $\text{diag}(\hat{H}_i)$
- Vecteurs propres : $V = P V_i$
- FIN

Ce nouvel algorithme, dénommé *Implicitly shifted QR*, offre un double avantage : non seulement, en utilisant une paire de complexes conjugués comme décalage, nous pouvons calculer des valeurs propres complexes tout en restant en arithmétique réelle mais il permet, aussi, un gain notable en termes de convergence (notamment si σ est une bonne approximation de la valeur propre recherchée).

III-B La méthode d'Arnoldi à réinitialisation implicite

III-B.1 Position du problème

Lors de la résolution numérique de l'équation de Schrödinger, nous sommes amenés à chercher quelques valeurs propres d'une matrice de grande taille et fortement creuse. Malgré leur efficacité, en termes de convergence et de stockage, les méthodes « classiques »,

telles que la méthode QR et ses variantes [140], ne sont pas adaptées à la recherche de valeurs propres de matrices de ce type. Par ailleurs, le fait que les matrices issues de la discrétisation par différences finies (voire par éléments finis) soient structurées et creuses, laisse à penser que le produit matrice/vecteur peut être effectué de manière rapide avec un stockage mémoire minimal. Le stockage intégral de la matrice et sa modification (en détruisant son caractère creux) imposés par la méthode QR sont donc peu adéquats. Nous avons, par conséquent, tout intérêt à utiliser des méthodes qui demandent des produits matrice/vecteur avec la matrice creuse originale.

Une solution peut être apportée en utilisant des méthodes itératives comme la méthode des puissances [142]. Deux inconvénients majeurs viennent, toutefois, entâcher ces techniques : d'une part la convergence peut être extrêmement lente et, d'autre part une seule valeur propre (et son vecteur propre associé) peut être calculée à la fois. Des améliorations peuvent être employées pour résoudre, en partie, ces problèmes ; néanmoins nous nous sommes dirigés vers une autre classe d'algorithmes utilisant les sous-espaces dits de Krylov et avons, plus particulièrement, étudié la méthode d'Arnoldi et sa variante IRAM (Implicitly Restarted Arnoldi Method) [141, 142, 143].

III-B.2 Idée de base

L'objectif général d'une méthode de type Arnoldi (et plus généralement des méthodes basées sur un sous-espace de Krylov) est de simplifier la détermination des valeurs/vecteurs propres en recherchant une approximation, aussi précise que possible, dans un sous-espace de l'espace de départ, de taille plus réduite. Nous sommes alors amenés à trouver les éléments propres d'une matrice de taille raisonnable (typiquement de l'ordre de grandeur du nombre de valeurs propres recherchées) où les algorithmes classiques, de type QR, font merveille.

Si nous notons H , la matrice creuse, de taille n (n étant, *a priori*, très grand dans le cas de notre problème), dont nous voulons trouver quelques éléments propres (dans le cadre de la mécanique quantique, seuls les états propres de plus basse énergie nous intéressent, en général) et v_1 un vecteur unitaire donné, on appelle $k^{\text{ième}}$ sous-espace de Krylov :

$$\mathcal{K}_k(H, v_1) = \text{Vect} \{v_1, Hv_1, \dots, H^{k-1}v_1\}. \quad (\text{A.36})$$

L'espace vectoriel $\mathcal{K}_k(H, v_1)$ correspond au sous-espace engendré par v_1 et les vecteurs issus des itérations successives de la matrice H sur celui-ci. L'idée de base est de trouver une approximation des vecteurs propres de H dans ce sous-espace. Pour cela, on définit par *paire de Ritz* toute paire (x_i, λ_i) satisfaisant la condition (dite de Galerkin)

$${}^t v(Hx_i - \lambda_i x_i) = 0 \quad \forall v \in \mathcal{K}_k(H, v_1). \quad (\text{A.37})$$

En fait, ceci signifie que les paires de Ritz satisfont à la relation liant les valeurs propres à leur(s) vecteur(s) propre(s) associé(s) mais, dans un sous-espace projeté, plus petit que l'original. On espère, alors, que la composante orthogonale à cet espace est suffisamment faible pour que la paire de Ritz soit une bonne approximation du couple vecteur propre/valeur propre de H .

Par extension, si V est une matrice dont les colonnes forment une base orthonormale de $\mathcal{K}_k(H, v_1)$, la condition de Galerkin devient

$${}^t V(Hx_i - \lambda_i x_i) = 0. \quad (\text{A.38})$$

Comme x_i appartient à $\mathcal{K}_k(H, v_1)$, nous pouvons le décomposer suivant les vecteurs de base, de sorte que $x_i = Vy_i$, et que

$${}^t V(HVy_i - \lambda_i Vy_i) = By_i - \lambda_i y_i = 0, \quad (\text{A.39})$$

en notant $B = {}^tVHV$ et puisque tVV n'est autre que la matrice identité (la base étant orthonormale). Nous en déduisons que (x_i, λ_i) est un couple de Ritz si, et seulement si, (y_i, λ_i) est un élément propre de B . La méthode d'Arnoldi consiste alors à construire une base V_k de $\mathcal{K}_k(H, v_1)$ dans laquelle la matrice B est de Hessenberg supérieure, à sous-diagonale non négative. Les valeurs propres de B , déterminées par la méthode QR, correspondent alors à une approximation des valeurs propres de H .

III-B.3 Factorisation d'Arnoldi

On définit une factorisation d'ordre k de la matrice $H \in \mathcal{M}_{nn}(\mathbb{R})$ par la relation

$$HV_k = V_k B_k + r_k {}^t e_k \quad (\text{A.40})$$

avec V_k une matrice $n \times k$, $\{e_j\}_{j=1}^n$ la base orthonormale canonique de \mathbb{R}^n , r_k orthogonal à V_k (i.e. ${}^tV_k r_k = 0$) et où la matrice B_k , de dimension $k \times k$, est une matrice de Hessenberg supérieure avec une sous-diagonale non négative³. Une telle décomposition est représentée en figure A.2.

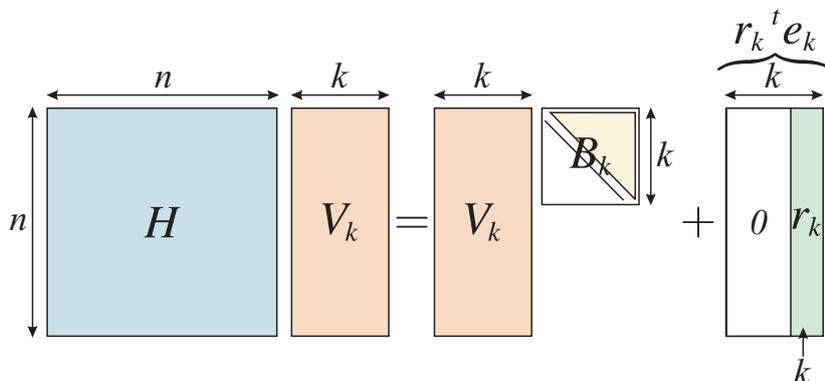


FIG. A.2. Représentation schématique de la factorisation d'Arnoldi.

Remarquons que si (y, λ) représente un élément propre de B alors $x = Vy$ satisfait la relation

$$\|Hx - \lambda x\| = \|HVy - \lambda Vy\| = \|(HV - VB)y\| = \|r_k\| \cdot \|{}^t e_k y\|. \quad (\text{A.41})$$

Étant donné que ${}^tV_k r_k = 0$, par définition, il s'ensuit que (x, λ) est un couple de Ritz. Là encore, nous voyons que l'idée centrale, se dissimulant derrière une factorisation d'Arnoldi, est de déterminer les éléments propres d'une matrice H quelconque, de grande taille, à l'aide des éléments propres d'une petite matrice B , aisément calculables à l'aide de méthodes classiques. Le but consiste à rendre $\|{}^t e_k y\|$ aussi petit que possible de façon que l'approximation donnée par le couple de Ritz soit aussi proche que possible de la véritable valeur du couple d'éléments propres de H . En ce sens, le terme $\|r_k\| \cdot \|{}^t e_k y\|$ est appelé estimateur de Ritz du couple (x, λ) et quantifie la précision obtenue sur les valeurs des éléments propres. Bien entendu, si $\|r_k\| = 0$, V est un sous espace invariant de H et les couples de Ritz correspondent exactement aux éléments propres de H .

Partant de la factorisation d'Arnoldi à l'ordre k , la factorisation à l'ordre $k + 1$ s'effectue très simplement à l'aide d'un algorithme faisant intervenir un produit matrice

3. Si la matrice H est, en outre hermitienne, alors B_k est réelle, symétrique et tri-diagonale et la relation (A.40) est appelée factorisation de Lanczos d'ordre k de la matrice H .

creuse/vecteur et deux produits matrice dense/vecteur. L'algorithme suivant présente alors les k étapes nécessaires à l'obtention de la factorisation (A.40).

- Initialisation : v_1 vecteur unitaire donné
- $\omega = Hv_1$; $a_1 = {}^t v_1 \omega$
- $r_1 \leftarrow \omega - a_1 v_1$
- $V_1 \leftarrow (v_1)$
- $B_1 \leftarrow (a_1)$
- POUR j de 1 à $k-1$
 - $v_{j+1} = r_j / \|r_j\|$
 - $V_{j+1} = (V_j, v_{j+1})$
 - $\hat{B}_j \leftarrow \begin{pmatrix} B_j \\ \|r_j\| {}^t e_j \end{pmatrix}$
 - $\omega = Hv_{j+1}$
 - $b \leftarrow {}^t V_{j+1} \omega$
 - $r_{j+1} \leftarrow \omega - V_{j+1} b$
 - $B_{j+1} \leftarrow (\hat{B}_j; b)$
- FIN POUR
- FIN

Si nous travaillions de façon exacte, les colonnes du vecteur V_k formeraient une base orthonormale du sous-espace de Krylov. Toutefois, dans un calcul en précision numérique finie, une orthogonalisation explicite est nécessaire, en effectuant, par exemple, une orthogonalisation de Schmidt. Celle-ci est réalisable en rajoutant juste avant la dernière ligne, dans la boucle POUR de l'algorithme précédent, les opérations :

$$s = {}^t V_{j+1} r_{j+1} \quad r_{j+1} \leftarrow r_{j+1} - V_{j+1} s \quad b \leftarrow b + s. \quad (\text{A.42})$$

Il paraît évident que la factorisation d'Arnoldi dépend principalement du choix du vecteur v_1 initial. Un mauvais choix de vecteur v_1 peut conduire à augmenter de façon inconsiderée la taille du sous-espace de Krylov de façon à approcher au mieux les vecteurs propres de la matrice H . Une solution consisterait à choisir, au cours de l'algorithme, un nouveau vecteur v_1 , plus adapté à la recherche effectuée, afin de reconstruire un espace de Krylov optimal. Toutefois, ceci impose un recalcul complet du sous-espace $\mathcal{K}_k(H, v_1)$, qui se révèle très pénalisant, d'un point de vue du temps de calcul. Pour s'en affranchir, l'utilisation d'une réinitialisation implicite constitue une technique permettant de réinitialiser la factorisation d'Arnoldi, sans pour autant nécessiter le recalcul complet du sous-espace \mathcal{K}_k , et garantissant une formulation plus efficace et stable numériquement. Cette approche développée par DANNY C. SORENSEN [143], et dénommée *Implicitly Restarted Arnoldi Method*, combine, dans le même algorithme, la factorisation d'Arnoldi et la méthode QR.

III-B.4 Implicitly Restarted Arnoldi Method

Considérons la factorisation d'Arnoldi à la $m^{\text{ième}}$ étape

$$HV_m = V_m B_m + r_m^t e_m \quad (\text{A.43})$$

à laquelle nous allons appliquer un décalage σ . Puisque $B \in \mathcal{M}_{mm}(\mathbb{R})$ est une matrice de petite taille, nous pouvons effectuer sur B une factorisation QR

$$B_m - \sigma \mathbb{I}_d = Q_m R_m \quad (\text{A.44})$$

de sorte que

$$HV_m = V_m B_m + r_m^t e_m \quad (\text{A.45})$$

$$\Rightarrow (H - \sigma \mathbb{I}_d) V_m = V_m (B_m - \sigma \mathbb{I}_d) + r_m^t e_m = V_m Q_m R_m + r_m^t e_m \quad (\text{A.46})$$

$$\Rightarrow (H - \sigma \mathbb{I}_d) V_m Q = V_m Q R_m Q + r_m^t e_m Q \quad (\text{A.47})$$

$$\Rightarrow H(V_m Q) = (V_m Q)(R_m Q + \sigma \mathbb{I}_d) + r_m^t e_m Q \quad (\text{A.48})$$

$$\Rightarrow HV^+ = V^+ B^+ + r^t e_m Q, \quad (\text{A.49})$$

V^+ conservant son caractère orthonormal (Q étant une transformation orthogonale) et B^+ restant une matrice de Hessenberg [142]. Le décalage de σ conserve, par conséquent, la factorisation d'Arnoldi.

L'idée de base de la méthode de réinitialisation implicite réside dans l'extension d'une factorisation d'ordre k

$$HV_k = V_k B_k + r_k^t e_k, \quad (\text{A.50})$$

en une factorisation à l'ordre $k + p$

$$HV_{k+p} = V_{k+p} B_{k+p} + r_{k+p}^t e_{k+p}, \quad (\text{A.51})$$

puis sur l'utilisation de p décalages implicites

$$HV^+ = V^+ B^+ + r_{k+p}^t e_{k+p} Q \quad (\text{A.52})$$

avec $V^+ = V_{k+p} Q$, $B^+ = {}^t Q B_{k+p} Q$ et $Q = Q_1 Q_2 \cdots Q_p$ (Q_i étant la transformation associée au décalage σ_i : $B - \sigma_i \mathbb{I}_d = Q_i R_i$). En raison de la structure de Hessenberg de Q dans ce cas précis, les $k - 1$ premières colonnes de ${}^t e_{k+p} Q$ sont des vecteurs nuls et nous retrouvons un schéma de factorisation du type de la figure A.2 mais pour les k premiers vecteurs colonnes de V^+ . Nous pouvons alors effectuer une factorisation d'Arnoldi à l'ordre k pour ces k premières colonnes

$$HV_k^+ = V_k^+ B_k^+ + r_k^{+t} e_k. \quad (\text{A.53})$$

Ce processus de réinitialisation (*i.e.* extension de la base de recherche à un ordre $k + p$ puis p décalages et enfin troncature pour ne garder que les k premières colonnes des vecteurs) peut alors être itéré jusqu'à convergence des valeurs propres de B vers celles de H . L'avantage de cette méthode est claire : le nombre k pouvant rester relativement faible, on gagne en stockage et en rapidité de convergence.

Il existe plusieurs stratégies pour choisir les décalages σ [141, 143], en pratique, on prend les p valeurs propres de B_{k+p} qui sont les plus éloignées des valeurs propres de H souhaitées. Dans le cas de l'équation de Schrödinger, on prend donc les p valeurs propres de B_{k+p} de plus grande valeur absolue. L'algorithme général est alors présenté en figure A.3.

entrée :

- H : matrice dont on cherche les valeurs/vecteurs propres
- k : nombre de valeurs propres à rechercher
- τ : tolérance pour la convergence

sortie :

- $\{x_i\}$: ensemble des vecteurs propres
- $\{\lambda_i\}$: ensemble des valeurs propres
- Initialisation : v_1 vecteur unitaire donné
- Factorisation d'Arnoldi à l'ordre k
 $HV_k = V_k B_k + r_k {}^t e_k$

- RÉPÉTER

- étendre la factorisation d'ordre k à une factorisation à l'ordre $k+p$

$$HV_{k+p} = V_{k+p} B_{k+p} + r_{k+p} {}^t e_{k+p}$$

- Calcul des éléments propres (y_i, λ_i) de B_{k+p} :

Ils forment les paires de Ritz du problème.

- Sélection des p plus « mauvaises » valeurs propres $\{\sigma_1, \dots, \sigma_p\}$ comme paramètres de décalage.

- ${}^t \hat{e} \leftarrow {}^t e_{k+p}$

- POUR j allant de 1 à p

- factorisation $B_{k+p} - \sigma_j \mathbb{I}_d = Q_j R_j$

- $B_{k+p} \leftarrow {}^t Q_j B_{k+p} Q_j$

- $V_{k+p} \leftarrow V_{k+p} Q_j$

- ${}^t \hat{e} \leftarrow {}^t \hat{e} Q_j$

- FIN POUR

- $r_k \leftarrow V_{k+p}(:, k+1) B_{k+p}(k+1, k) + r_k {}^t \hat{e}(k)$

- Troncature aux k premiers vecteurs colonnes

$$V_k \leftarrow V_{k+p}(:, 1:k) \quad B_k \leftarrow B_{k+p}(1:k, 1:k)$$

- TANT QUE $\|Hx_i - \lambda_i x_i\| > \tau$

- FIN

FIG. A.3. Algorithme d'Arnoldi à réinitialisation implicite.

IV Formule de Green

Soient u et v deux fonctions scalaires et $[M]$ un tenseur, la propriété de décomposition de la divergence d'un produit assure que

$$\operatorname{div} \left(u \cdot [M]^{-1} \overrightarrow{\operatorname{grad}} v \right) = \overrightarrow{\operatorname{grad}} u \cdot [M]^{-1} \overrightarrow{\operatorname{grad}} v + u \operatorname{div} \left([M]^{-1} \overrightarrow{\operatorname{grad}} v \right). \quad (\text{A.54})$$

En appliquant le théorème de Green au premier membre de l'équation précédente, nous avons

$$\iiint_{\mathcal{V}} \operatorname{div} \left(u \cdot [M]^{-1} \overrightarrow{\operatorname{grad}} v \right) dV = \iint_S u \cdot [M]^{-1} \overrightarrow{\operatorname{grad}} v dS, \quad (\text{A.55})$$

où \mathcal{S} est une surface fermée s'appuyant sur le volume \mathcal{V} . De sorte qu'en intégrant l'équation (A.54), nous obtenons :

$$\boxed{\iiint_{\mathcal{V}} u \operatorname{div} \left([M]^{-1} \overrightarrow{\operatorname{grad}} v \right) dV = \iint_S u \cdot [M]^{-1} \overrightarrow{\operatorname{grad}} v dS - \iiint_{\mathcal{V}} \overrightarrow{\operatorname{grad}} u \cdot [M]^{-1} \overrightarrow{\operatorname{grad}} v dS.} \quad (\text{A.56})$$

Les unités atomiques

EN ANALYSE numérique, lorsque l'on désire résoudre des équations différentielles (ou tout autre type d'équations), on cherche un système d'unités bien adapté à cette résolution. C'est-à-dire un système qui permette l'utilisation de nombres « ni trop grands, ni trop petits » pour minimiser au maximum les erreurs de calcul.

I Le système d'unités atomiques

C'est un système d'unités bien adapté à l'étude des électrons par l'équation de Schrödinger. Pour le créer, on introduit les constantes fondamentales liées à la mécanique atomique.

I-A Quelques constantes fondamentales

- Constante de structure fine α

α est donnée par

$$\alpha = \frac{\bar{e}^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137.0360} \quad (\text{B.1})$$

Cette constante est un ordre de grandeur de la vitesse des électrons dans un atome par rapport à la vitesse de la lumière, *i.e.* $v_{\bar{e}} \simeq \alpha c$.

- Rayon de Bohr a_0

$$a_0 = \frac{\hbar}{m_{\bar{e}} \alpha c} \simeq 0.529177 \text{ \AA} \quad (\text{B.2})$$

Le rayon de Bohr est un ordre de grandeur du rayon d'un atome.

- Énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène E_0

$$E_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_{\bar{e}} \alpha^2 c^2} \right)^{-1} \simeq 13.6 \text{ eV} \quad (\text{B.3})$$

E_0 peut être obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène.

I-B Les unités atomiques

Dans ce paragraphe, on note Z_{SI} la grandeur Z exprimée en unité du système international et Z_{UA} la grandeur exprimée en unité atomique.

Afin d'avoir des valeurs numériques bien ajustées il est naturel d'imposer, tout d'abord, les unités suivantes :

Charge : exprimée en unité de charge de l'électron

$$q_{\text{SI}} = q_{\text{UA}} \times \bar{e}. \quad (\text{B.4})$$

Masse : exprimée en unité de masse de l'électron

$$m_{\text{SI}} = m_{\text{UA}} \times m_{\bar{e}}. \quad (\text{B.5})$$

Longueur : exprimée en rayon de Bohr

$$r_{\text{SI}} = r_{\text{UA}} \times a_0. \quad (\text{B.6})$$

Vitesse : exprimée en αc

$$v_{\text{SI}} = v_{\text{UA}} \times \alpha c. \quad (\text{B.7})$$

Le reste des unités se déduit alors des quatre premières.

Temps : De $v = \frac{dr}{dt}$, nous avons

$$t_{\text{SI}} = t_{\text{UA}} \times \frac{a_0}{\alpha c}. \quad (\text{B.8})$$

Accélération : De $\frac{d^2r}{dt^2}$, nous en déduisons

$$a_{\text{SI}} = a_{\text{UA}} \times \frac{\alpha^2 c^2}{a_0}. \quad (\text{B.9})$$

Énergie : De $E = m c^2$, nous avons

$$E_{\text{SI}} = E_{\text{UA}} \times m_{\bar{e}} \alpha^2 c^2, \quad (\text{B.10})$$

L'unité d'énergie en unité atomique est nommée *Hartree*.

Densité de charge : De $\rho = \frac{dQ}{dV}$, nous avons

$$\rho_{\text{SI}} = \rho_{\text{UA}} \times \frac{\bar{e}}{a_0^3}. \quad (\text{B.11})$$

Quantité de mouvement : De $\vec{p} = m\vec{v}$, nous avons

$$p_{\text{SI}} = p_{\text{UA}} \times m_{\bar{e}} \alpha c. \quad (\text{B.12})$$

Moment cinétique : De $\vec{\sigma} = \vec{r} \wedge \vec{p}$, nous avons

$$\sigma_{\text{SI}} = \sigma_{\text{UA}} \times \hbar. \quad (\text{B.13})$$

I-C Valeur de quelques constantes fondamentales en unités atomiques

Constante	Valeur en unité SI	Valeur en unité atomique
Charge de l'électron : \bar{e}	$1,6 \cdot 10^{-19}$ C	1 U.A.
Masse de l'électron : m_e	$9.10953 \cdot 10^{-31}$ kg	1 U.A.
Permittivité du vide par 4π : $4\pi \epsilon_0$	$1.11265 \cdot 10^{-10}$ F/m	1 U.A.
Constante de Planck : \hbar	$1.05457266 \cdot 10^{-34}$ J.s	1 U.A.
Énergie d'ionisation de l'hydrogène : E_0	13.6 eV	0.5 Hartree

II Application aux équations de Schrödinger et de Poisson

II-A Équation de Schrödinger

En unité S.I., nous avons pour l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{SI}} \Delta \psi + V_{SI} \psi = E_{SI} \psi \tag{B.14}$$

Cette équation devient, en appliquant les règles de conversion du tableau de la section I-C :

$$\boxed{-\frac{1}{2m_{UA}} \Delta \psi + V_{UA} \psi = E_{UA} \psi} \tag{B.15}$$

Insistons bien sur le fait que V et E doivent être donnés en Hartree afin de garder l'homogénéité de l'équation.

II-B Équation de Poisson

Commençons, d'abord, par examiner l'équation de Maxwell-Poisson, dans les milieux matériels : $\text{div}(\vec{D}) = \rho$ (l'unité du vecteur excitation électrique \vec{D} étant le $[Cm^{-2}]$). En unités atomiques, l'équation reste

$$\text{div}(\vec{D}_{UA}) = \rho_{UA} \tag{B.16}$$

L'équation reliant le champ électrique à l'excitation électrique étant donnée par

$$\vec{D}_{SI} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}_{SI} \tag{B.17}$$

nous en déduisons qu'en unités atomiques, conformément à la section I-C

$$\vec{D}_{UA} = \frac{\epsilon}{4\pi} \vec{E}_{UA} \tag{B.18}$$

Enfin, comme quel que soit le système d'unités $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}(\mathcal{V})$ avec \mathcal{V} potentiel électrique, l'équation de Poisson en unités atomiques s'écrit

$$\boxed{\text{div}(\epsilon \overrightarrow{\text{grad}}(\mathcal{V})) = -4\pi \rho_{UA}} \tag{B.19}$$

Complément de mécanique quantique et de physique de l'état solide

I Principe de décomposition de l'équation de Schrödinger

I-A Théorème fondamental

DÉFINITION ET NOTATION

DANS ce chapitre, nous notons \mathcal{E}_H , l'espace des états représentant l'ensemble des fonctions physiquement acceptables. Celui-ci est hilbertien et peut se décomposer comme le produit tensoriel d'un espace d'état « d'espace » \mathcal{E}_{esp} et d'un espace d'état de spin $\mathcal{E}_{\text{spin}}$.

À chaque grandeur physique \mathcal{A} , on peut associer une *observable* A , qui est un opérateur linéaire hermitien agissant dans l'espace des états. La valeur moyenne $\langle a \rangle$ des résultats d'une mesure de la grandeur \mathcal{A} , pour une particule, dont l'état est décrit par une fonction d'onde $\psi(\vec{r})$, est alors donnée par

$$\langle a \rangle = \iiint \bar{\psi}(\vec{r}) A \psi(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{C.1})$$

Les fonctions propres d'une observable forment une base de \mathcal{E}_H .

THÉORÈME FONDAMENTAL

Si A et B sont deux observables qui commutent, c'est-à-dire si

$$AB - BA = [A, B] = 0, \quad (\text{C.2})$$

alors, il existe, dans \mathcal{E}_H , une base formée de vecteurs propres *communs* à A et B . La réciproque est vraie [132].

I-B Application à la décomposition de la fonction d'onde

Supposons que l'hamiltonien \mathcal{H} du système à étudier puisse se décomposer de la manière suivante :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_x + \mathcal{H}_y \quad (\text{C.3})$$

où \mathcal{H}_x est un opérateur n'agissant que sur la variable x et \mathcal{H}_y un opérateur n'agissant que sur la variable y . L'enjeu est, bien entendu, de résoudre l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}\psi = E\psi. \quad (\text{C.4})$$

Or, \mathcal{H} , \mathcal{H}_x et \mathcal{H}_y commutent puisque les opérateurs n'agissent pas sur les mêmes variables et qu'un opérateur commute toujours avec lui-même. D'après le théorème précédent, nous en déduisons donc qu'il existe une base de fonctions propres communes à \mathcal{H} , \mathcal{H}_x et \mathcal{H}_y . Cette base peut être déterminée en résolvant le système

$$\begin{cases} \mathcal{H}\psi = E\psi \\ \mathcal{H}_x\psi = E_x\psi \\ \mathcal{H}_y\psi = E_y\psi \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

Commençons par résoudre $\mathcal{H}_x\varphi_x^i = E_x^i\varphi_x^i$. Comme l'équation ne dépend que de x , φ_x^i peut ne dépendre que de x . Puisque la fonction d'onde ψ recherchée est aussi solution de cette équation, elle s'écrit, par conséquent, comme une combinaison linéaire des $\varphi_x^i(x)$:

$$\psi = \sum_i \lambda_i(y)\varphi_x^i(x) \quad (\text{C.6})$$

L'équation de Schrödinger $\mathcal{H}_x\varphi_x^i = E_x^i\varphi_x^i$ ne dépend, certes, que de x , toutefois, les coefficients λ_i — constants par rapport à la variable x — peuvent dépendre, en toute généralité, de la variable y .

Nous procédons de même pour $\mathcal{H}_y\varphi_y^j = E_y^j\varphi_y^j$. Nous trouvons alors que ψ s'exprime comme une combinaison linéaire des $\varphi_y^j(y)$:

$$\psi = \sum_j \mu_j(x)\varphi_y^j(y) \quad (\text{C.7})$$

Nous arrivons à la conclusion que, pour que ψ soit à la fois solution des équations (C.6) et (C.7), il faut que $\lambda(y) = \varphi_y(y)$ et $\mu(x) = \varphi_x(x)$. La solution générale de l'équation de Schrödinger est alors simplement le produit des fonctions d'onde $\varphi_x(x)$ et $\varphi_y(y)$, solutions des équations de Schrödinger partielles $\mathcal{H}_x\varphi_x = E_x\varphi_x$ et $\mathcal{H}_y\varphi_y = E_y\varphi_y$.

$$\boxed{\psi = \varphi_x(x)\varphi_y(y)} \quad (\text{C.8})$$

De plus, comme $\mathcal{H}\psi = \mathcal{H}_x\psi + \mathcal{H}_y\psi = (E_x + E_y)\psi$:

$$\boxed{E = E_x + E_y} \quad (\text{C.9})$$

II Moment cinétique et harmoniques sphériques

II-A Moment cinétique et propriétés

L'objet de la présente section n'est pas de détailler l'ensemble des propriétés associées au moment cinétique, à cette fin, on pourra se référer à l'abondante littérature sur le sujet [133, 134, 135, 138]. Nous nous contentons, ici, de présenter les résultats les plus pertinents dans le cadre de ce mémoire.

En mécanique classique, le moment cinétique \vec{L} par rapport à un point O d'une particule d'impulsion \vec{p} situé en M , tel que $\vec{r} = \overrightarrow{OM}$ (cf. Fig. C.1), est donné par le produit vectoriel $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$. En mécanique quantique, le principe de correspondance nous permet d'associer un opérateur quantique \vec{L} à la grandeur classique du moment cinétique qui s'écrit en coordonnées sphériques (r, θ, φ)

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge i\hbar \vec{\nabla} = \begin{cases} L_x = +i\hbar \left(\sin(\varphi) \frac{\partial \cdot}{\partial \theta} + \cot(\theta) \cos(\varphi) \frac{\partial \cdot}{\partial \varphi} \right) \\ L_y = -i\hbar \left(\cos(\varphi) \frac{\partial \cdot}{\partial \theta} - \cot(\theta) \sin(\varphi) \frac{\partial \cdot}{\partial \varphi} \right) \\ L_z = -i\hbar \frac{\partial \cdot}{\partial \varphi} \end{cases} \quad (\text{C.10})$$

Une autre grandeur importante nous est donnée par la norme du moment cinétique $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial \cdot}{\partial \theta} \sin(\theta) \frac{\partial \cdot}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \cdot}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (\text{C.11})$$

De même que nous avons des relations de commutation entre position et quantité de mouvement [133]

$$[x, p_x] = i\hbar \quad [y, p_y] = i\hbar \quad [z, p_z] = i\hbar, \quad (\text{C.12})$$

nous pouvons écrire des relations de commutation entre les différentes coordonnées du moment cinétique

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y. \quad (\text{C.13})$$

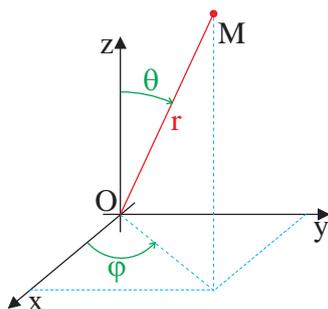


FIG. C.1. Notations utilisées pour le systèmes de coordonnées sphériques.

Ainsi, comme il existe une incertitude position/quantité de mouvement et une incertitude énergie/temps, il existe une incertitude sur la mesure simultanée de deux composantes du moment cinétique. On montre, toutefois, que L^2 et L_z commutent

$$[L^2, L_z] = 0, \quad (\text{C.14})$$

ce qui signifie que l'on peut réaliser simultanément une mesure de la norme du moment cinétique et de sa projection sur un axe z sans incertitude théorique.

II-B Les harmoniques sphériques

II-B.1 Définition

Nous venons de voir que L^2 et L_z sont deux observables qui commutent ; à ce titre et, en vertu du théorème du I-A, nous savons qu'il existe une base de fonctions propres communes à L^2 et L_z . Ces fonctions sont solutions des équations aux valeurs propres

$$L^2 Y_i = \alpha_i Y_i, \quad (\text{C.15})$$

$$L_z Y_i = \beta_i Y_i. \quad (\text{C.16})$$

La base des fonctions Y_i n'étant pas définie de manière unique, nous imposons le fait que celles-ci doivent former une base orthonormée (i.e. $\langle Y_i | Y_j \rangle = \delta_{ij}$). Dans un tel cas, les Y_i sont dénommées *harmoniques sphériques*.

II-B.2 Expression générale

On peut démontrer que les harmoniques sphériques s'écrivent [139]

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta), \quad (\text{C.17})$$

sachant que $l \in \mathbb{N}$, $m \in \mathbb{Z}$, $-l \leq m \leq l$, et avec P_l^m polynôme de Legendre

$$P_l^m(\omega) = \frac{1}{2^n n!} (1-\omega^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d\omega^{l+m}} (\omega^2 - 1)^l. \quad (\text{C.18})$$

Quelques unes des premières harmoniques sphériques sont présentées en table C.1.

II-B.3 Propriétés

Le fait que les harmoniques sphériques forment une base orthonormée impose

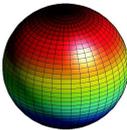
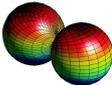
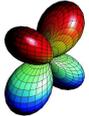
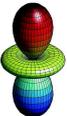
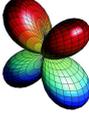
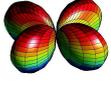
$$\langle Y_l^m | Y_{l'}^{m'} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} = \int \int Y_l^m Y_{l'}^{m'} d\Omega \quad d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (\text{C.19})$$

De plus, les harmoniques sphériques étant états propres des opérateurs L^2 et L_z nous avons comme propriété

$$L^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m, \quad (\text{C.20})$$

$$L_z Y_l^m = m\hbar Y_l^m. \quad (\text{C.21})$$

TAB. C.1. Expression de quelques harmoniques sphériques et allure des surfaces définies par ces fonctions.

l	m	Expression	Allure	Orbitale
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$		s
1	-1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin(\theta)$		p_y
	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta)$		p_z
	1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin(\theta)$		p_x
2	-2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{-2i\varphi} \sin^2(\theta)$		d_{xy}
	-1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{-i\varphi} \sin(\theta) \cos(\theta)$		d_{zy}
	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1)$		d_{z^2}
	1	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{i\varphi} \sin(\theta) \cos(\theta)$		d_{zx}
	2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2(\theta)$		$d_{x^2-y^2}$

III Symétrie sphérique et équation de Schrödinger

Partant de l'équation de Schrödinger, dans le cas d'un potentiel $V(\vec{r})$ à symétrie sphérique (*i.e.* un potentiel ne dépendant que de $\|\vec{r}\| = r$)

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(r)\psi = E\psi, \quad (\text{C.22})$$

et en écrivant le laplacien en coordonnées sphériques

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot) + \frac{1}{r^2}\underbrace{\left\{\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}}_{-L^2/\hbar^2}, \quad (\text{C.23})$$

nous en déduisons l'expression, de l'hamiltonien \mathcal{H} , en fonction de la variable r

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2 r\cdot}{\partial r^2} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r). \quad (\text{C.24})$$

Or,

- \mathcal{H} ne dépend maintenant que de r et de L^2 ,
- L^2 et L_z ne dépendent que de θ et φ ,
- L^2 commute avec lui-même,
- L_z et L^2 commutent.

Donc \mathcal{H} , L_z et L^2 commutent.

Il est alors naturel de chercher les fonctions propres communes à H , L_z et L^2 :

$$\begin{cases} \mathcal{H}\psi &= E\psi \\ L_z\psi &= E_{L_z}\psi \\ L^2\psi &= E_{L^2}\psi \end{cases} \quad (\text{C.25})$$

Nous connaissons déjà les fonctions propres communes à L_z et L^2 : ce sont les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Nous en déduisons donc que ψ ne peut être que proportionnelle à Y_l^m , le coefficient de proportionnalité étant une fonction de r

$$\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (\text{C.26})$$

En injectant cette expression dans l'équation de Schrödinger d'hamiltonien (C.24), et en utilisant les propriétés des harmoniques sphériques (C.20) et (C.21), nous trouvons que, dans le cas d'un potentiel à symétrie sphérique, il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger suivante, ne dépendant maintenant plus que de r

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}u(r) + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r)\right]u(r) = E u(r) \quad (\text{C.27})$$

avec

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (\text{C.28})$$

IV Le principe variationnel

IV-A Principe variationnel

Soient

- l'équation de Schrödinger $\mathcal{H}\psi = E\psi$ du système à étudier,
- la fonctionnelle (cf. Ann. A) $\tilde{E}[\psi]$ définie par

$$\tilde{E} : \psi \mapsto \frac{\int_{\mathbb{R}} \bar{\psi} \mathcal{H} \psi \, d^3\vec{r}}{\int_{\mathbb{R}} \bar{\psi} \psi \, d^3\vec{r}}. \quad (\text{C.29})$$

Alors, le niveau fondamental E_0 , et sa fonction d'onde correspondante, sont donnés par le minimum de la fonctionnelle \tilde{E} .

$$E_0 = \min_{\psi} (\tilde{E}[\psi]) \quad (\text{C.30})$$

$$\mathcal{H}\varphi_0 = E_0\varphi_0 \quad (\text{C.31})$$

Cela signifie que, quelle que soit la fonction ψ de \mathcal{E}_H utilisée, la quantité $\tilde{E}[\psi]$ est toujours plus grande que l'énergie E_0 de l'état fondamental φ_0 (n'oublions pas, qu'il faut, en outre, pour que la fonction soit physiquement acceptable, satisfaire la condition de normalisation $\int \bar{\varphi}_0 \varphi_0 \, d^3\vec{r} = 1$).

IV-B Démonstration

Soit $\{\varphi_n\}$ l'ensemble des fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}\varphi_n = E_n\varphi_n \quad (\text{C.32})$$

Ces fonctions forment une base orthonormale de l'espace des états que nous supposons discrète (mais la démonstration s'étend au cas continu). Toute fonction de l'espace des états peut alors se décomposer sur la base des fonctions propres de l'hamiltonien, *i.e.*

$$\psi = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \varphi_k. \quad (\text{C.33})$$

Attention, pour l'instant ψ n'est pas normalisée.

Calculons alors la quantité $\tilde{E}[\psi]$, sachant que $\int \bar{\varphi}_{k'} \varphi_k \, d^3\vec{r} = \delta_{kk'}$ puisque la famille des fonctions $\{\varphi\}$ forme une base orthonormale

$$\tilde{E} = \frac{\int \bar{\psi} \mathcal{H} \psi \, d^3\vec{r}}{\int \bar{\psi} \psi \, d^3\vec{r}} = \frac{\int \sum_{k'=0}^{\infty} \bar{a}_{k'} \bar{\varphi}_{k'} \mathcal{H} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \varphi_k \, d^3\vec{r}}{\int \sum_{k'=0}^{\infty} \bar{a}_{k'} \bar{\varphi}_{k'} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \varphi_k \, d^3\vec{r}} = \frac{\sum_{k,k'=0}^{\infty} \bar{a}_{k'} a_k E_k \int \bar{\varphi}_{k'} \varphi_k \, d^3\vec{r}}{\sum_{k,k'=0}^{\infty} \bar{a}_{k'} a_k \int \bar{\varphi}_{k'} \varphi_k \, d^3\vec{r}} = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} |a_k|^2 E_k}{\sum_{k=0}^{\infty} |a_k|^2}. \quad (\text{C.34})$$

Par définition, l'énergie de l'état fondamental E_0 est telle que $\forall k \in \mathbb{N} \quad E_0 \leq E_k$. On en déduit que

$$\forall k \in \mathbb{N} \quad E_0 |a_k|^2 \leq E_k |a_k|^2 \quad (\text{C.35})$$

$$\Rightarrow \quad E_0 \sum_{k=0}^{\infty} |a_k|^2 \leq \sum_{k=0}^{\infty} |a_k|^2 E_k. \quad (\text{C.36})$$

Soit finalement, d'après (C.34)

$$E_0 \leq \tilde{E}. \quad (\text{C.37})$$

La fonction $\tilde{E}[\psi]$ est par conséquent minorée par E_0 , cette valeur étant atteinte pour $\psi = \varphi_0$. L'énergie $E_0 = \min_{\psi} (\tilde{E})$ et la fonction d'onde ψ telle que

$$\begin{cases} \tilde{E}[\psi] = E_0 \\ \int \bar{\psi} \psi d^3\vec{r} = 1 \end{cases} \quad (\text{C.38})$$

représente donc, respectivement, l'énergie E_0 et la fonction d'onde φ_0 de l'état fondamental.

V Coefficient de transmission à travers une barrière triangulaire

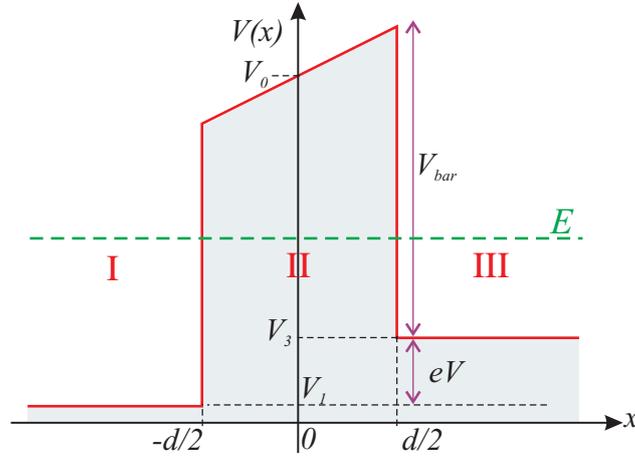


FIG. C.2. Barrière triangulaire étudiée, E représente l'énergie de l'électron. L'espace est divisé en trois zones. zone I: $x < -d/2$, zone II: $-d/2 \leq x \leq d/2$ et zone III: $d/2 < x$.

Soit la barrière de potentiel unidimensionnelle de la figure C.2, représentant, par exemple, une barrière d'oxyde tunnel soumise à une différence de potentiel V . L'évolution du potentiel, en fonction de la position x , est définie par

$$V(x) = \begin{cases} V_1 & \text{si } x < -d/2 \\ V_1 + V_{\text{bar}} + \frac{\bar{e}V}{d} \left(x + \frac{d}{2} \right) & \text{si } -d/2 \leq x \leq d/2 \\ V_3 = V_1 + \bar{e}V & \text{si } d/2 < x \end{cases} \quad (\text{C.39})$$

Pour la suite de cet exposé, nous introduisons les notations

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_1)} \quad k_3 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_3)}. \quad (\text{C.40})$$

Déterminons la fonction d'onde $\psi(x)$ dans les trois zones de la barrière.

Zone I: Dans cette zone, la fonction d'onde prend la forme simple

$$\psi_I = A_1 e^{ik_1(x + d/2)} + B_1 e^{-ik_1(x + d/2)}. \quad (\text{C.41})$$

Zone II: Dans cette zone, il nous faut résoudre l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_{II}(x) + V(x) \psi_{II}(x) = E \psi_{II}(x) \quad (\text{C.42})$$

$$\Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \psi_{II}(x) - \frac{2m}{\hbar^2} \left[V_1 + V_{\text{bar}} - E + \frac{\bar{e}V}{d} \left(x + \frac{d}{2} \right) \right] \psi_{II}(x) = 0. \quad (\text{C.43})$$

En posant le changement de variable

$$z = \alpha x + \beta \text{ avec } \begin{cases} \alpha = \frac{2m \bar{e}V}{\hbar^2 d} \\ \beta = \frac{2m}{\hbar^2} \left(V_1 + V_{\text{bar}} - E + \frac{\bar{e}V}{2} \right) \end{cases}, \quad (\text{C.44})$$

cette équation devient

$$\frac{d^2}{dz^2} \psi_{\text{II}}(z) - \frac{z}{\alpha^2} \psi_{\text{II}}(z) = 0, \quad (\text{C.45})$$

dont la solution générale s'écrit [139]

$$\psi_{\text{II}}(z) = A_2 \mathcal{A}_i \left(\sqrt[3]{\frac{1}{\alpha^2} z} \right) + B_2 \mathcal{B}_i \left(\sqrt[3]{\frac{1}{\alpha^2} z} \right) \quad (\text{C.46})$$

où \mathcal{A}_i et \mathcal{B}_i représente les fonctions de Airy. En reformulant cette expression, en fonction de x , nous trouvons :

$$\begin{aligned} \psi_{\text{II}}(x) = & A_2 \mathcal{A}_i \left\{ \sqrt[3]{\frac{2m}{\hbar^2}} \left[\sqrt[3]{\frac{\bar{e}V}{d}} x + \sqrt[3]{\left(\frac{d}{\bar{e}V}\right)^2} \left(V_1 + V_{\text{bar}} - E + \frac{\bar{e}V}{2} \right) \right] \right\} \\ & + B_2 \mathcal{B}_i \left\{ \sqrt[3]{\frac{2m}{\hbar^2}} \left[\sqrt[3]{\frac{\bar{e}V}{d}} x + \sqrt[3]{\left(\frac{d}{\bar{e}V}\right)^2} \left(V_1 + V_{\text{bar}} - E + \frac{\bar{e}V}{2} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{C.47})$$

Afin d'alléger les notations, nous notons cette dernière équation

$$\psi_{\text{II}}(x) = A_2 \tilde{\mathcal{A}}_i(x) + B_2 \tilde{\mathcal{B}}_i(x). \quad (\text{C.48})$$

Zone III : Dans cette zone, la fonction d'onde prend la forme simple

$$\psi_{\text{III}} = A_3 e^{ik_3(x-d/2)} + B_3 e^{-ik_3(x-d/2)}. \quad (\text{C.49})$$

Afin de déterminer les diverses constantes intervenant dans l'expression de la fonction d'onde, il nous reste maintenant à appliquer les conditions de continuité de ψ et de $d\psi/dx$ en $x = d/2$ et $x = -d/2$. En notation matricielle, l'ensemble de ces conditions s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ ik_1 & -ik_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{\mathcal{A}}_i\left(\frac{-d}{2}\right) & \tilde{\mathcal{B}}_i\left(\frac{-d}{2}\right) \\ c\tilde{\mathcal{A}}_i'\left(\frac{-d}{2}\right) & c\tilde{\mathcal{B}}_i'\left(\frac{-d}{2}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \end{bmatrix}, \quad (\text{C.50})$$

$$\begin{bmatrix} \tilde{\mathcal{A}}_i\left(\frac{d}{2}\right) & \tilde{\mathcal{B}}_i\left(\frac{d}{2}\right) \\ c\tilde{\mathcal{A}}_i'\left(\frac{d}{2}\right) & c\tilde{\mathcal{B}}_i'\left(\frac{d}{2}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ ik_3 & -ik_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_3 \\ B_3 \end{bmatrix}. \quad (\text{C.51})$$

avec

$$c = \sqrt[3]{\frac{2m \bar{e}V}{\hbar^2 d}}. \quad (\text{C.52})$$

La résolution d'un tel système conduit à déterminer la matrice S , telle que

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}}_S \begin{bmatrix} A_3 \\ B_3 \end{bmatrix}. \quad (\text{C.53})$$

Par définition, le coefficient de transmission est obtenu en effectuant le rapport du courant de probabilité de l'onde transmise $J_{\rightarrow\text{III}}$, sur celui de l'onde incidente $J_{\rightarrow\text{I}}$ (cf. chapitre 8)

$$T = \frac{J_{\rightarrow\text{III}}}{J_{\rightarrow\text{I}}} = \frac{k_3}{k_1} \frac{1}{|S_{11}|^2}, \quad (\text{C.54})$$

avec, après calcul,

$$S_{11} = \frac{\left[-ik_1 \tilde{\mathcal{A}}_i \left(-\frac{d}{2} \right) - c \tilde{\mathcal{A}}'_i \left(-\frac{d}{2} \right) \right] \left[-ik_3 \tilde{\mathcal{B}}_i \left(\frac{d}{2} \right) + c \tilde{\mathcal{B}}'_i \left(\frac{d}{2} \right) \right]}{-2ik_1 c \left[\tilde{\mathcal{A}}_i \left(\frac{d}{2} \right) \tilde{\mathcal{B}}'_i \left(\frac{d}{2} \right) - \tilde{\mathcal{A}}'_i \left(\frac{d}{2} \right) \tilde{\mathcal{B}}_i \left(\frac{d}{2} \right) \right]} + \frac{\left[-ik_1 \tilde{\mathcal{B}}_i \left(-\frac{d}{2} \right) - c \tilde{\mathcal{B}}'_i \left(-\frac{d}{2} \right) \right] \left[+ik_3 \tilde{\mathcal{A}}_i \left(\frac{d}{2} \right) - c \tilde{\mathcal{A}}'_i \left(\frac{d}{2} \right) \right]}{-2ik_1 c \left[\tilde{\mathcal{A}}_i \left(\frac{d}{2} \right) \tilde{\mathcal{B}}'_i \left(\frac{d}{2} \right) - \tilde{\mathcal{A}}'_i \left(\frac{d}{2} \right) \tilde{\mathcal{B}}_i \left(\frac{d}{2} \right) \right]}.$$

VI Approximation WKB d'une fonction d'onde

VI-A Position du problème

Il est de nombreux problèmes où l'équation de Schrödinger ne peut être résolue analytiquement, la forme du potentiel ne le permettant pas. Dans ces cas particuliers, on peut avoir recours à des approximations offrant l'avantage d'approcher, de façon analytique, la fonction d'onde réelle. Tel est l'objectif de l'approche WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN (WKB) [138], que nous allons présenter, ici, dans le cadre de l'approximation de la masse effective.

L'idée de base de cette approximation réside dans la décomposition de la fonction d'onde en puissance de \hbar . L'approximation WKB peut donc être vue comme une approximation classique de la théorie ondulatoire, au même titre que l'optique géométrique devant la théorie ondulatoire de la lumière.

VI-B L'approximation WKB

Soit à résoudre l'équation de Schrödinger unidimensionnelle

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \frac{1}{m(x)} \frac{d}{dx} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x), \quad (\text{C.55})$$

dont le potentiel $V(x)$ et la masse $m(x)$ varient « lentement » avec la position. De même qu'en optique il est possible de négliger les réflexions de la lumière dans un milieu où l'indice de réfraction $n(x)$ varie de façon lente et continue ; nous pouvons négliger les réflexions d'une onde électronique lorsque celle-ci traverse un potentiel lentement variable dans l'espace.

Par exemple, pour une barrière de potentiel $V(x)$ constante, la solution de l'équation de Schrödinger prend la forme simple bien connue

$$\psi(x) = Ae^{-\alpha x} = Ae^{-\frac{\hbar \alpha x}{\hbar}}, \quad (\text{C.56})$$

où α est le « vecteur d'onde » (au sens large)

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V - E)} \quad (\text{C.57})$$

Remarquons que $\hbar \alpha / i$ représente la quantité de mouvement de la particule dans le cas où $V < E$. Dans le cas d'un potentiel lentement variable, on cherche la fonction d'onde $\psi(x)$ sous la forme

$$\psi(x) = Ae^{-\frac{S(x)}{\hbar}}, \quad (\text{C.58})$$

sachant que si $V(x)$ est constant, nous devons retrouver $S(x) = \alpha x$. Le cœur de l'approximation WKB consiste à développer S en puissance de \hbar

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \frac{\hbar^2}{2} S_2(x) + \dots \quad (\text{C.59})$$

Nous remarquons que l'approximation WKB s'intéresse à la limite classique de la mécanique ondulatoire, cette dernière s'estompant quand on fait tendre \hbar vers zéro.

En injectant l'expression de $\psi(x)$ (C.58) dans l'équation de Schrödinger (C.55), nous obtenons l'équation différentielle suivie par $S(x)$

$$\frac{\hbar}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{m(x)} \frac{dS}{dx} \right) - \frac{1}{2m} \left(\frac{dS}{dx} \right)^2 + [V(x) - E] = 0. \quad (\text{C.60})$$

En remplaçant $S(x)$ par son développement en puissance de \hbar de l'équation (C.59) et en identifiant les termes aux différents ordres en \hbar , nous trouvons alors que

$$\begin{cases} \left(\frac{dS_0}{dx} \right)^2 = 2m(V - E) & \text{à l'ordre 0} \\ \frac{\hbar}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{m(x)} \frac{dS_0}{dx} \right) - \frac{\hbar}{m} \frac{dS_1}{dx} \frac{dS_0}{dx} = 0 & \text{à l'ordre 1} \end{cases}. \quad (\text{C.61})$$

L'équation (C.61) à l'ordre 0 s'intègre facilement et nous avons comme expression pour S_0 :

$$S_0 = \pm \int_{x_0}^x \sqrt{2m[V(x') - E]} dx' = \pm \hbar \int_{x_0}^x \alpha(x') dx'. \quad (\text{C.62})$$

Le choix du signe dépendant de la direction de l'onde : pour la suite de la démonstration, nous gardons le signe + qui correspond à une décroissance exponentielle d'une onde se propageant dans les x croissant d'une barrière de potentiel.

En remplaçant l'expression de S_0 dans l'équation différentielle (C.61) à l'ordre 1, nous obtenons pour S_1

$$S_1 = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{m} \frac{dS_0}{dx}, \quad (\text{C.63})$$

de sorte que

$$e^{-\frac{\hbar S_1}{\hbar}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{m} \frac{dS_0}{dx}}} = \frac{1}{\sqrt{\hbar \alpha / m}}. \quad (\text{C.64})$$

En conclusion, nous avons comme approximation de la fonction d'onde :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{à l'ordre 0} \quad \psi(x) = A e^{-\int_{x_0}^x \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \sqrt{V(x') - E}} dx'} \\ \text{à l'ordre 1} \quad \psi(x) = \frac{A}{\sqrt{\hbar \alpha(x) / m(x)}} e^{-\int_{x_0}^x \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \sqrt{V(x') - E}} dx'} \end{array} \right. \quad (\text{C.65})$$

VII Densités d'états dans les solides

Cette section a pour but de exposer une méthode de détermination de la densité d'états dans un solide à partir d'une structure de bandes quelconque. Nous commençons par présenter, brièvement, des cas analytiques simples correspondant aux électrodes traitées dans le chapitre 8.

VII-A Cas 1D

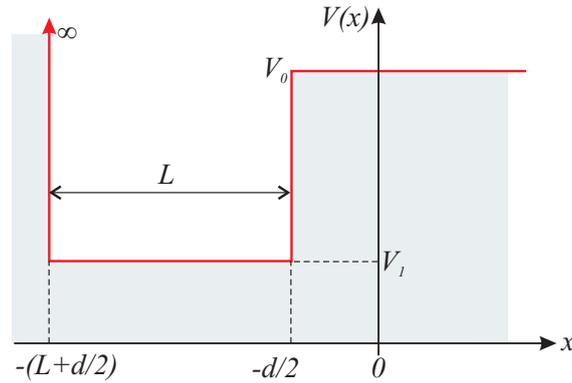


FIG. C.3. Potentiel de l'électrode unidimensionnelle étudiée.

Calculons la densité d'états de l'électrode étudiée dans le chapitre 8 et dont l'allure du potentiel est rappelée en figure C.3. Nous avons trouvé, dans ce chapitre, que la résolution de l'équation de Schrödinger, couplée aux différentes conditions aux limites et de continuité, nous donnait comme fonction d'onde $\psi(x)$ du système (cf. section III-C.1)

$$\psi(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < -(L + d/2) \\ A \sin [k_1(x + L + d/2)] & \text{si } -(L + d/2) \leq x < -d/2 \\ A \sin(k_1 L) e^{-\alpha(x + d/2)} & \text{si } x \geq -d/2 \end{cases} \quad (\text{C.66})$$

où l'on a posé

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_1)} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \quad (\text{C.67})$$

La dernière condition de continuité nous permet de connaître les différents niveaux quantifiés dans l'électrode

$$k_1 \cos(k_1 L) = -\alpha \sin(k_1 L) \Rightarrow \sin^2(k_1 L) = \frac{k_1^2}{k_1^2 + \alpha^2} \quad (\text{C.68})$$

Le coefficient A est calculé de manière à normaliser ψ

$$\int_{-(L+\frac{d}{2})}^{\infty} \bar{\psi} \psi dx = 1. \quad (\text{C.69})$$

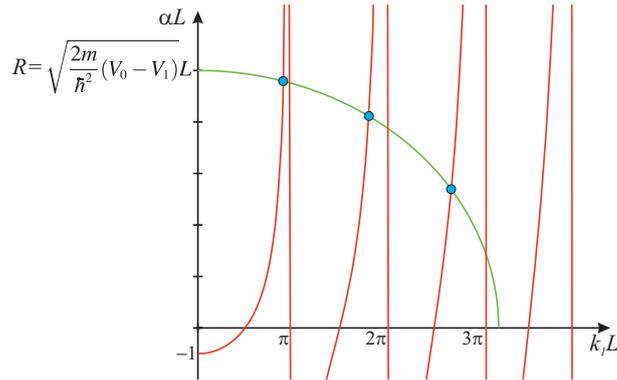


FIG. C.4. Résolution graphique du système de l'équation (C.73).

Nous trouvons alors

$$|A|^2 = \frac{2}{L + \sin^2(k_1 L) \left(\frac{\alpha}{k_1^2} + \frac{1}{\alpha} \right)}. \quad (\text{C.70})$$

Soit quand L tend vers l'infini

$$\boxed{|A|_{L \rightarrow \infty}^2 = \frac{2}{L}}. \quad (\text{C.71})$$

Déterminons, à présent, la densité d'états dans cette électrode, sachant que sa longueur tend vers l'infini. Les états quantifiés étant donnés par la relation

$$k_1 \cos(k_1 L) = -\alpha \sin(k_1 L), \quad (\text{C.72})$$

et, compte tenu de la relation liant k_1 à α , nous avons à résoudre le système

$$\begin{cases} k_1 L \cotan(k_1 L) = -\alpha L \\ (k_1 L)^2 + (\alpha L)^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - V_1) L^2 \end{cases} \quad (\text{C.73})$$

La résolution graphique d'un tel système est présentée en figure C.4 : les états quantifiés viables correspondent aux points d'intersection entre le cercle de centre, l'origine, et de rayon, $R = \sqrt{(2m/\hbar^2)(V_0 - V_1)L}$ et la courbe d'équation $y = -x \cotan(x)$.

Or, quand la longueur de l'électrode tend vers l'infini, le rayon R du cercle devient aussi infini et son intersection avec la courbe en $y = -x \cotan(x)$ prend la forme simple :

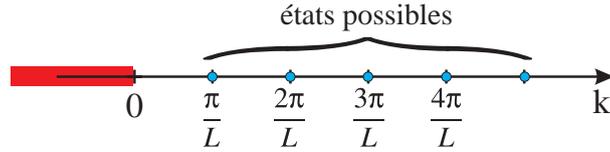
$$k_1 L = n\pi \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (\text{C.74})$$

Un état occupe donc, dans l'espace k_1 « une taille π/L » soit une densité d'états dans cet espace (Fig. C.5)

$$n(k_1) = \frac{L}{\pi}. \quad (\text{C.75})$$

La densité d'états en fonction de l'énergie peut être déterminée en calculant le nombre d'états compris entre l'énergie E et $E + dE$. Sachant que l'énergie est reliée au vecteur d'onde par la relation $k_1^2 = (2m/\hbar)(E - V_1)$ et que les états où $k_1 < 0$ (Fig. C.5) ne sont pas permis, on en déduit que le nombre d'états entre E et $E + dE$ est donné par

$$dn = n(k_1) \left\{ \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E + dE - V_1)} - \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_1)} \right\}. \quad (\text{C.76})$$

FIG. C.5. États possibles dans l'espace k_1 .

Après un développement limité au premier ordre, nous trouvons, comme densité d'états en fonction de l'énergie E , des particules

$$\rho_{1D}(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{L}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_1)}}, \quad (C.77)$$

ou encore

$$\rho_{1D}(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{L}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{k_1}. \quad (C.78)$$

Notons que cette densité doit être multipliée par deux si l'on veut tenir compte du spin.

VII-B Cas 3D avec approximation des bandes paraboliques

Dans le cadre du chapitre 9, nous nous intéressons à un système tridimensionnel; la densité d'états est donc différente de celle calculée précédemment. Dans le cas d'un solide où l'on applique les conditions périodiques de Born-Von Karman, la densité d'états dans une boîte de taille $L_x \times L_y \times L_z$ nous est donnée dans l'espace des vecteurs d'onde cristallins \vec{k} par [127]

$$n_{3D}(\vec{k}) = 2 \times \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3}, \quad (C.79)$$

où la multiplication par deux rend compte de la dégénérescence de spin.

Nous supposons que dans le matériau, les électrons peuvent être considérés comme quasi-libres (ce qui est équivalent à supposer la première bande de conduction parabolique); en notant E_c le minimum de la première bande de conduction, nous obtenons la relation de dispersion énergie/vecteur d'onde

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*}, \quad (C.80)$$

avec m^* , la masse effective de densité d'états des électrons dans le matériau. Dans le silicium, par exemple, cette masse correspond à la moyenne géométrique des masses transverses et longitudinale $m = \sqrt[3]{m_t m_l^2}$.

Le nombre d'états, dont l'énergie est inférieure à une certaine énergie E , étant compris dans une sphère de rayon $\|\vec{k}\| = \sqrt{(2m^*/\hbar^2)(E - E_c)}$, le nombre dn d'états compris entre E et $E + dE$ nous égal à

$$dn(E) = 2 \times \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} \times \frac{4}{3} \pi \left\{ \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E + dE - E_c) \right]^{3/2} - \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_c) \right]^{3/2} \right\}. \quad (C.81)$$

Après un développement limité au premier ordre, nous en déduisons la densité d'états en fonction de l'énergie E des particules

$$\rho_{3D}(E) = \frac{dn}{dE} = 2 \times \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}, \quad (\text{C.82})$$

avec $\mathcal{V} = L_x L_y L_z$ le volume du matériau considéré.

VII-C Cas général

VII-C.1 De la structure de bandes à la densité d'états

Nous venons de voir que la densité d'états dans l'espace des vecteurs d'onde cristallins \vec{k} , était donnée par

$$\rho_{3D}(\vec{k}) = 2 \times \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3}, \quad (\text{C.83})$$

soit une densité d'états par unité de volume du cristal

$$g(\vec{k}) = 2 \times \frac{1}{(2\pi)^3}. \quad (\text{C.84})$$

Dans de nombreux cas, et en particulier dans le chapitre 7, la relation liant le vecteur d'onde cristallin à l'énergie des électrons est beaucoup plus complexe que dans la sous-section précédente. Généralement, cette relation n'est pas analytique et est reliée à la détermination de la structure de bandes du matériau. Notons alors par $\mathcal{E}_n(\vec{k})$, la relation, issue de la structure de bandes, liant l'énergie des électrons au vecteur d'onde cristallin (n représentant le numéro de la bande considérée). Nous appelons $g_n(E) dE$ le nombre d'états compris entre les énergies E et $E + dE$ de la $n^{\text{ième}}$ bande, de sorte que la densité d'états totale $g(E)$, tenant compte de l'ensemble des bandes vaut

$$g(E) = \sum_n g_n(E). \quad (\text{C.85})$$

Connaissant $g(\vec{k})$, la densité d'états $g_n(E)$ se détermine en exprimant le fait que le nombre d'états compris entre E et $E + dE$

$$g_n(E) dE \quad (\text{C.86})$$

équivalent au nombre d'états

$$g(\vec{k}) d^3\vec{k} \quad (\text{C.87})$$

tel que

- \vec{k} appartient à la maille élémentaire du réseau réciproque (puisque, pour tout vecteur \vec{G} du réseau réciproque, les fonctions d'ondes associées aux vecteurs d'onde cristallins $\vec{k} + \vec{G}$ et \vec{k} correspondent au même état quantique),
- et $E \leq \mathcal{E}_n(\vec{k}) \leq E + dE$, c'est à dire que l'énergie de la bande n , correspondant au vecteur \vec{k} , est bien comprise dans la tranche élémentaire d'énergie $[E, E + dE]$.

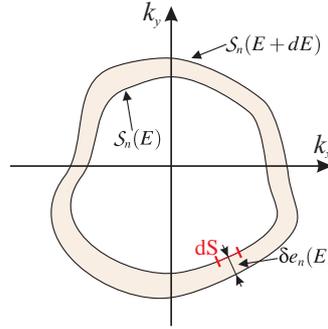


FIG. C.6. Représentation des surfaces $\mathcal{S}_n(E)$ et $\mathcal{S}_n(E + dE)$ dans un cas bidimensionnel.

De façon formelle, nous avons donc

$$g_n(E) = \iiint_{\substack{\vec{k} \in \text{maille} \\ \text{élem. réseau} \\ \text{réciproque}}} g(\vec{k}) \delta(E - \mathcal{E}_n(\vec{k})) d^3\vec{k} \quad \text{avec } g(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3}. \quad (\text{C.88})$$

Cette formulation n'est cependant pas commode à utiliser, d'un point de vue pratique, en raison de la présence de la distribution de Dirac. Nous allons donc la transformer de manière à pouvoir déterminer numériquement la densité d'états à partir de la structure de bandes [123].

Pour ce faire, nous introduisons la surface $\mathcal{S}_n(E)$ sur laquelle l'énergie des électrons $\mathcal{E}_n(\vec{k}) = E$, dans l'espace des vecteurs d'onde cristallins \vec{k} restreints à la maille élémentaire du réseau réciproque, est égale à une certaine énergie E , donnée *a priori*. De même, la courbe telle que $\mathcal{E}_n(\vec{k}) = E + dE$ forme une surface $\mathcal{S}_n(E + dE)$. Nous notons $\delta e_n(\vec{k})$ la distance élémentaire entre ces deux surfaces de sorte que le volume δV compris entre celles-ci vaut (cf. Fig. C.6)

$$\delta V = \iint_{\mathcal{S}_n(E)} \delta e_n(\vec{k}) dS. \quad (\text{C.89})$$

Comme δV est le volume qui contient l'ensemble des vecteurs \vec{k} , de la maille élémentaire du réseau, tel que $E \leq \mathcal{E}_n(\vec{k}) \leq E + dE$ nous avons

$$g_n(E) dE = \iint_{\mathcal{S}_n(E)} \frac{\delta e_n(\vec{k})}{4\pi^3} dS. \quad (\text{C.90})$$

Reste maintenant à calculer $\delta e_n(\vec{k})$. Comme $\mathcal{S}_n(E)$ est, par définition, une surface équi-énergie (de même que $\mathcal{S}_n(E + dE)$), le gradient $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k})$ donne un vecteur normal à $\mathcal{S}_n(E)$ tel que

$$\mathcal{E}_n + dE = \mathcal{E}_n + \vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k}) \cdot \delta \vec{e}_n(\vec{k}). \quad (\text{C.91})$$

Nous en déduisons que $\delta e_n(\vec{k}) = \left\| \delta \vec{e}_n(\vec{k}) \right\| = \left\| \vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k}) \right\|^{-1} dE$ et, par conséquent,

$$g_n(E) = \iint_{\mathcal{S}_n(E)} \frac{1}{4\pi^3} \frac{1}{\left\| \vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k}) \right\|} dS. \quad (\text{C.92})$$

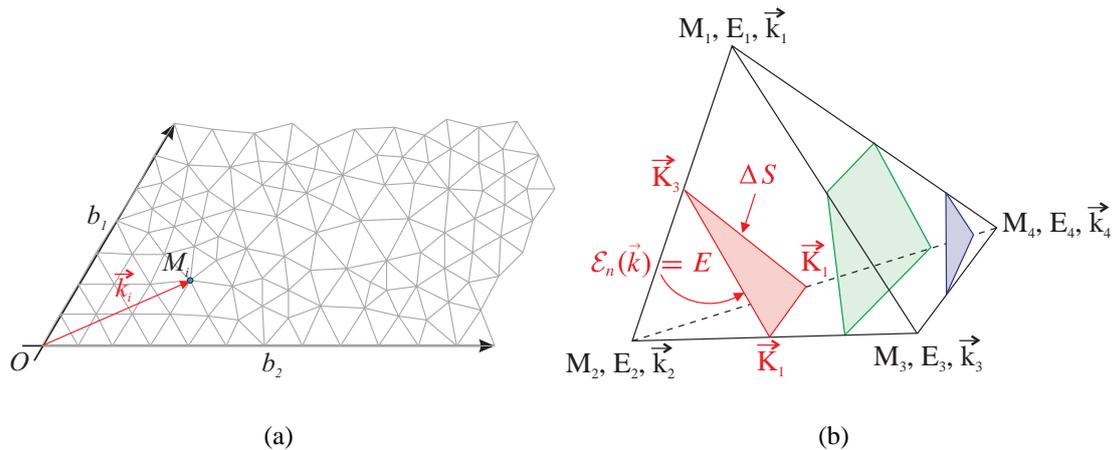


FIG. C.7. (a) Discrétisation de la maille élémentaire du réseau réciproque (ici représenté en deux dimensions) en un ensemble de tétraèdres. (b) Tétraèdre élémentaire de la discrétisation en éléments finis du (a). La surface correspondant à l'énergie E est plane : il est donc aisé de calculer son aire et son vecteur normal. Cette figure présente les trois types de surfaces possibles en fonction de la valeur de l'énergie E par rapport à E_1, E_2, E_3 et E_4 , les énergies aux quatre sommets du tétraèdre.

VII-C.2 Détermination pratique : méthode des tétraèdres

En pratique, nous ne connaissons pas $\mathcal{E}_n(\vec{k})$ de façon analytique. En revanche, nous pouvons connaître, numériquement, l'énergie associée à la $n^{\text{ième}}$ bande, correspondant à un vecteur d'onde cristallin \vec{k} quelconque. Nous avons donc accès aux valeurs \mathcal{E}_n de l'énergie sur un ensemble discret de valeur de \vec{k} de la maille élémentaire du réseau réciproque. Si nous avons utilisé l'expression (C.88), l'intégrale serait devenue une somme discrète ; néanmoins, la présence de la distribution de Dirac nécessite la connaissance de l'énergie pour un grand nombre de valeurs de \vec{k} si l'on désire une allure précise de la densité d'états. Une meilleure solution nous est apportée par l'utilisation de l'expression (C.92) et de formules d'interpolation : il s'agit de la *méthode des tétraèdres*, très utilisée en physique des solides [144, 146].

La première étape de cette approche consiste à discrétiser la maille élémentaire de l'espace réciproque en un certain nombre de points M_i (avec $\vec{k}_i = \overrightarrow{OM_i}$) comme le montre la figure C.7a. En chacun de ces points est calculée l'énergie \mathcal{E}_n de la $n^{\text{ième}}$ bande. Considérons un tétraèdre quelconque et notons E_1, E_2, E_3 et E_4 la valeur de l'énergie en chacun de ses sommets, de coordonnées respectives $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$ et \vec{k}_4 , en les numérotant de sorte que $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq E_4$. Si l'énergie E , pour laquelle nous recherchons la densité d'états, est comprise entre E_1 et E_4 , alors il existe un élément de surface ΔS dans le tétraèdre (que nous approchons par une surface plane ΔS), qui appartient à la surface $\mathcal{S}_n(E)$. Afin de déterminer la position précise de cette surface, nous réalisons une interpolation linéaire sur les énergies

$$\mathcal{E}_n(\vec{k}) \approx \mathcal{E}_n(\vec{k}_1) + \vec{\gamma} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_1) \quad (\text{C.93})$$

où

$$\vec{\gamma} = \sum_{i=2}^4 \left[\mathcal{E}_n(\vec{k}_i) - \mathcal{E}_n(\vec{k}_1) \right] \vec{r}_i. \quad (\text{C.94})$$

Les vecteurs de base \vec{r}_i élémentaires étant définis par $\vec{r}_i \cdot (\vec{k}_j - \vec{k}_1) = \delta_{ij}$, c'est-à-dire

$$\vec{r}_2 = \frac{(\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \wedge (\vec{k}_4 - \vec{k}_1)}{6\mathcal{V}_t} \quad \vec{r}_3 = \frac{(\vec{k}_4 - \vec{k}_1) \wedge (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)}{6\mathcal{V}_t} \quad \vec{r}_4 = \frac{(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \wedge (\vec{k}_3 - \vec{k}_1)}{6\mathcal{V}_t}, \quad (\text{C.95})$$

où $6\mathcal{V}_t = (\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot (\vec{k}_3 - \vec{k}_1) \wedge (\vec{k}_4 - \vec{k}_1)$ correspond à six fois le volume du tétraèdre élémentaire.

Il est alors aisé de déterminer la contribution $\Delta S / \|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k})\|$ de chacun des tétraèdres sur la densité d'états : le vecteur $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k})$, normal à la surface, est directement relié à $\vec{\gamma}$, tandis que l'aire de la surface peut être déterminée simplement à partir d'une décomposition en triangles élémentaires. Par exemple, dans le cas de la surface triangulaire présentée en figure C.7, nous avons

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left\| (\vec{K}_3 - \vec{K}_1) \wedge (\vec{K}_2 - \vec{K}_1) \right\|. \quad (\text{C.96})$$

G. LEHMANN et M. TAUT [145] ont alors montré que, dans le cas général,

$$\left\{ \begin{array}{l} * \text{ si } E_1 \leq E \leq E_2 \\ * \text{ si } E_2 \leq E \leq E_3 \\ * \text{ si } E_3 \leq E \leq E_4 \\ * \text{ si } E > E_4 \text{ ou } E < E_1 \end{array} \right. : \frac{\Delta S}{\|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k})\|} = \frac{\mathcal{V}_t}{2} \left\{ \begin{array}{l} \frac{(E - E_1)^2}{(E_2 - E_1)(E_3 - E_1)(E_4 - E_1)} \\ \frac{(E - E_1)^2}{(E_2 - E_1)(E_3 - E_1)(E_4 - E_1)} - \frac{(E - E_2)^2}{(E - E_1)(E_3 - E_2)(E_4 - E_2)} \\ \frac{(E - E_4)^2}{(E_4 - E_1)(E_4 - E_2)(E_4 - E_3)} \\ 0 \end{array} \right\}. \quad (\text{C.97})$$

En sommant sur l'ensemble des tétraèdres de la maille élémentaire de l'espace réciproque, nous en déduisons donc la densité d'états relative à la $n^{\text{ième}}$ bande

$$g_n(E) = \sum_{\text{tétraèdres}} \frac{\Delta S(\mathcal{E}_n(\vec{k}) = E)}{\|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k})\|}, \quad (\text{C.98})$$

et, par extension, la densité d'états totale

$$g(E) = \sum_n g_n(E). \quad (\text{C.99})$$

Notons que ce calcul peut être optimisé en utilisant les différentes symétries de la maille élémentaire du réseau réciproque ou en étendant le principe à des éléments quadratiques [147].

VIII Statistique de Fermi-Dirac

VIII-A Probabilité d'occupation d'un état d'énergie

Le rôle de la statistique de Fermi-Dirac est de connaître la répartition énergétique à l'équilibre thermodynamique de fermions (des électrons dans le cas de ce mémoire) dans un système. Pour cela, il faut tenir compte du fait que les particules

- sont indiscernables,
- ne peuvent occuper le même état quantique.

Pour déterminer cette répartition, il faut maximiser l'entropie statistique

$$S = k_B \ln(\Omega), \quad (\text{C.100})$$

où Ω est le nombre de micro-états possibles du système. Ce nombre est obtenu en comptabilisant le nombre d'arrangements différents des N fermions du système tout en respectant les deux contraintes précédentes.

Or, le nombre de combinaisons possibles pour placer n_i électrons, indiscernables, sur chaque niveau i d'énergie E_i et de dégénérescence g_i , vaut (cf. Fig. C.8)

$$C_{n_i}^{g_i} = \frac{g_i!}{(g_i - n_i)! n_i!}. \quad (\text{C.101})$$

Sur l'ensemble des N_L niveaux d'énergie du système, le nombre de micro-états total correspond au produit des différentes combinaisons possibles pour chacun des niveaux

$$\Omega = \prod_{i=1}^{N_L} \frac{g_i!}{(g_i - n_i)! n_i!}. \quad (\text{C.102})$$

Nous cherchons maintenant à maximiser l'entropie statistique

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B [\ln(g_i!) - \ln((g_i - n_i)!) - \ln(n_i!)] \quad (\text{C.103})$$

sachant que nous avons comme contraintes

- un nombre total d'électrons constant $N = \sum_{i=1}^{N_L} n_i$,

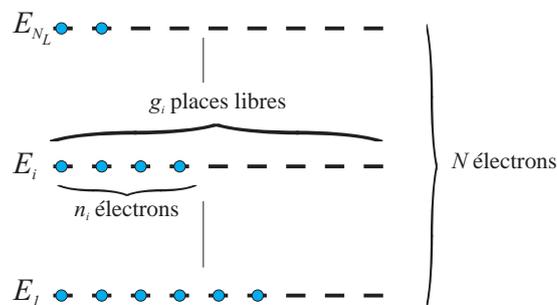


FIG. C.8. Répartition des électrons en fonction de l'énergie et nombre de micro-états possibles.

- une énergie totale du gaz d'électrons imposée $E_T = \sum_{i=1}^{N_L} n_i E_i$.

Nous cherchons donc l'ensemble $(n_1, \dots, n_i, \dots, n_{N_L})$ tel que S soit maximum avec

$$\begin{cases} N - \sum_{i=1}^{N_L} n_i = 0 = \Phi(n_1, \dots, n_i, \dots, n_{N_L}) \\ E_T - \sum_{i=1}^{N_L} n_i E_i = 0 = \Psi(n_1, \dots, n_i, \dots, n_{N_L}) \end{cases} \quad (\text{C.104})$$

Il s'agit donc d'un problème d'optimisation sous contrainte qui peut être résolu par la méthode des multiplicateurs de Lagrange (cf. Annexe A section II) :

$$\begin{cases} dS + \alpha d\Phi + \beta d\Psi = 0 \\ \Phi(n_1, \dots, n_i, \dots, n_{N_L}) = 0 \\ \Psi(n_1, \dots, n_i, \dots, n_{N_L}) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial S}{\partial n_i} + \alpha \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} + \beta \frac{\partial \Psi}{\partial n_i} = 0 \quad \forall i \in [1, N_L]_{\mathbb{N}} \\ N = \sum_{i=1}^{N_L} n_i \\ E_T = \sum_{i=1}^{N_L} n_i E_i \end{cases} \quad (\text{C.105})$$

La dérivée partielle $\partial S / \partial n_i$ n'étant pas facile à calculer, nous allons tenir compte du fait que le nombre d'électrons n_i , le nombre d'états accessibles g_i et le nombre de places libres $n_i - g_i$ sur chacun des niveaux sont très grands, de sorte que l'approximation de Stirling

$$\ln(n!) \underset{+\infty}{\sim} n \ln(n) - n \quad (\text{C.106})$$

soit une bonne approximation des différentes factorielles. Nous obtenons alors

$$dS = k_B \sum_{i=1}^{N_L} \ln \left(\frac{g_i - n_i}{n_i} \right) dn_i. \quad (\text{C.107})$$

Comme $\partial \Phi / \partial n_i = -1$ et $\partial \Psi / \partial n_i = -E_i$, la condition de maximisation de l'entropie conduit à

$$k_B \ln \left(\frac{g_i - n_i}{n_i} \right) - \alpha - \beta E_i = 0 \Rightarrow n_i = \frac{g_i}{\frac{\alpha + \beta E_i}{1 + e^{-\frac{\alpha + \beta E_i}{k_B}}}} \quad \forall i \in [1, N_L]_{\mathbb{N}} \quad (\text{C.108})$$

La probabilité P_i pour qu'une particule occupe l'état d'énergie E_i s'écrit alors

$$P_i = \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{\frac{\alpha + \beta E_i}{1 + e^{-\frac{\alpha + \beta E_i}{k_B}}}} \quad (\text{C.109})$$

Si les paramètres α et β résultent de l'utilisation de la méthode des multiplicateurs de Lagrange et peuvent sembler, de la sorte, sans réelle signification physique, nous allons voir dans la sous-section suivante qu'il n'en est rien. Bien au contraire, la signification d'un des paramètres, appelé niveau de Fermi, revêt une importance toute particulière dans la compréhension du blocage de Coulomb.

VIII-B Signification physique des différents paramètres

Pour un gaz monophasé, dont le nombre de molécules varie, la première identité thermodynamique s'écrit

$$dU = T dS - P dV + \mu dN, \quad (\text{C.110})$$

où U correspond à l'énergie interne du gaz d'électrons (c'est-à-dire, ici, E_T), S à son entropie et μ à son potentiel chimique. Dans le cas des systèmes que nous étudions (des électrodes métalliques par exemple), le volume du gaz d'électrons est constant de sorte que $dV = 0$. On en déduit que la première équation thermodynamique se simplifie en

$$dE_T = T dS + \mu dN. \quad (\text{C.111})$$

Or, nous avons vu que (Eq. C.105)

$$dS = -\alpha d\Phi - \beta d\Psi. \quad (\text{C.112})$$

C'est-à-dire $dS = \alpha dN - \beta dE_T$ puisque

$$\left\{ \begin{array}{l} d\Phi = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} = - \sum_i dn_i = -dN \\ d\Psi = \sum_i \frac{\partial \Psi}{\partial n_i} = - \sum_i E_i dn_i = -dE_T \end{array} \right. \quad (\text{C.113})$$

L'identification des différents termes des équations (C.111) et (C.112) nous permet d'affirmer que

$$\frac{1}{\beta} = T \text{ et } \alpha = -\frac{\mu}{T}. \quad (\text{C.114})$$

La statistique associée à la répartition des électrons à l'énergie E , appelée statistique de Fermi-Dirac, est donc donnée par l'expression

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \mu}{k_B T}}}, \quad (\text{C.115})$$

où T est la température du gaz d'électron et μ son potentiel chimique. Classiquement, plutôt que de parler de potentiel chimique, on emploie la notion de niveau de Fermi E_F . L'utilisation de cette dénomination a tendance à masquer la réalité physique sous-jacente se dissimulant derrière ce terme. Effectivement, dans la majeure partie des dispositifs à semi-conducteur, la notion originelle de potentiel chimique reste peu utile, en soi. En revanche, dans le cadre du blocage de Coulomb où les phénomènes physiques prédominants se trouvent dictés par la variation discrète du nombre d'électrons ainsi que par leur interaction mutuelle au sein d'un îlot, la connaissance fine de la véritable origine physique du niveau de Fermi est primordiale (cf. chapitre 9).

VIII-C Quelques propriétés de la fonction de Fermi

En notant la $f(x)$ la fonction de Fermi

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^x}, \quad (\text{C.116})$$

nous avons

$$\begin{cases} f(x) [1 - f(x + \Delta)] = \frac{1}{1 + e^x} \times \frac{e^{x+\Delta}}{1 + e^{x+\Delta}} = \frac{e^x}{(1 + e^x)(1 + e^{x+\Delta})} e^\Delta \\ f(x) - f(x + \Delta) = \frac{1}{1 + e^x} - \frac{1}{1 + e^{x+\Delta}} = \frac{e^x}{(1 + e^x)(1 + e^{x+\Delta})} (e^\Delta - 1) \end{cases} \quad (\text{C.117})$$

de sorte que

$$\boxed{f(x) [1 - f(x + \Delta)] = \frac{f(x) - f(x + \Delta)}{1 - e^{-\Delta}}}. \quad (\text{C.118})$$

Théorie de la fonctionnelle de la densité : complément

CETTE annexe a pour but de démontrer quelques uns des théorèmes du chapitre 4. Les preuves de ces théorèmes sont, en effet, primordiales pour bien appréhender les théories développées et leur limitation.

I Théorème d'Hohenberg & Kohn

On rappelle que $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ désigne la fonction d'onde globale du système polyélectronique à N électrons de densité $n(\vec{r})$.

I-A Calculs préliminaires

- Montrons que $\langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{N} \int n(\vec{r}) d^3\vec{r}$:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi | \psi \rangle &\triangleq \underbrace{\int \cdots \int}_N |\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N \\
 &= \int \left(\underbrace{\int \cdots \int}_{N-1} |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3\vec{r}_2 \cdots d^3\vec{r}_N \right) d^3\vec{r} \\
 &= \int \frac{n(\vec{r})}{N} d^3\vec{r} \text{ d'après l'équation (4.30) p.109} \tag{D.1}
 \end{aligned}$$

- Montrons que si $\hat{V} = \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i)$ alors $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}$:

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \underbrace{\int \cdots \int}_N V(\vec{r}_i) |\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N \\
&= \sum_{i=1}^N \int \left(\underbrace{\int \cdots \int}_{N-1} |\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N \right) V(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i \\
&= \sum_{i=1}^N \int V(\vec{r}) \frac{n(\vec{r})}{N} d^3\vec{r} \\
&= \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \tag{D.2}
\end{aligned}$$

I-B Première partie du théorème : la densité comme variable de base

I-B.1 Énoncé du théorème et fil conducteur de la preuve

Commençons par rappeler l'énoncé de la première partie du théorème d'Hohenberg et Kohn :

Toute observable d'un système quantique (l'énergie en particulier) peut être calculée à partir de l'état fondamental de la densité électronique exclusivement. Ainsi, toute observable peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité.

Le système que nous étudions est défini par l'hamiltonien (cf. Eq. (4.1))

$$\begin{aligned}
H = & \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}_{\text{Énergie cinétique } \hat{T}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N V_{\text{conf}}(\vec{r}_i)}_{\text{Potentiel de confinement } \hat{V}_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\bar{e}^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}}_{\text{Potentiel d'interaction } \hat{U}_{\bar{e}-\bar{e}}/2}. \\
& \tag{D.3}
\end{aligned}$$

Nous nous rendons compte que, finalement, le paramètre de base dans cet hamiltonien est \hat{V}_{ext} . En effet, comme \hat{V}_{ext} est imposé, ce sont l'énergie cinétique et le potentiel d'interaction entre électrons qui vont s'ajuster afin d'obtenir une énergie globale la plus basse possible, d'après le principe variationnel. En somme, nous pouvons dire que \hat{V}_{ext} est la seule variable du système, toutes les autres dépendant indirectement de ce potentiel.

Hohenberg & Kohn se posent alors la question suivante (question, semble-t-il, à l'inverse de la logique habituelle) :

\hat{V}_{ext} peut-il être déterminé de manière unique par la donnée de $n(\vec{r})$ (le nombre N d'électrons étant fixé) ?

À première vue, nous pouvons légitimement nous demander pourquoi nous poser une telle question. Tout devient très clair si l'on suppose que la réponse est affirmative, ce qui est bien entendu le cas. En effet, si l'opérateur \hat{V}_{ext} impose de manière univoque la densité

$n(\vec{r})$, alors, sachant que \hat{V}_{ext} est la seule véritable variable du système, $n(\vec{r})$ permet de remonter à toute l'information sur le système. Comme la densité n détermine, à la fois, le nombre d'électrons présents dans le système ($N = \int n(\vec{r}) d^3\vec{r}$) et le potentiel extérieur \hat{V}_{ext} , elle possède autant d'information que la fonction d'onde ψ .

I-B.2 Preuve

D'après ce que nous venons de voir, si nous arrivons à montrer que \hat{V}_{ext} est une unique fonctionnelle de $n(\vec{r})$ nous aurons, par là même, montré la première partie du théorème. Pour cela, nous allons nous placer dans l'hypothèse d'un état fondamental non dégénéré¹ et utiliser un raisonnement par l'absurde.

Supposons qu'il existe deux opérateurs, \hat{V}_{ext} et \hat{V}'_{ext} , qui correspondent respectivement à deux états fondamentaux, ψ et ψ' , de même densité électronique $n(\vec{r})$.

- à \hat{V}_{ext} correspond l'hamiltonien \mathcal{H} tel que $\mathcal{H}\psi = E\psi$
- à \hat{V}'_{ext} correspond l'hamiltonien \mathcal{H}' tel que $\mathcal{H}'\psi' = E'\psi'$

Remarquons tout de suite que $H' = H + \hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ext}}$, puisque les opérateurs \hat{T} et $\hat{U}_{\vec{e}-\vec{e}}$ restent identiques. Insistons bien sur le fait que si les opérateurs sont identiques, il n'en est rien des observables qu'ils représentent, chaque opérateur étant appliqué à des états différents.

- cas n° 1 : si $\hat{V}'_{\text{ext}} = \hat{V}_{\text{ext}} + C$, avec C une constante. Il est clair que

$$\mathcal{H}'\psi = \mathcal{H}\psi + C\psi = (E + C)\psi, \quad (\text{D.4})$$

soit

$$\begin{cases} \psi &= \psi' \\ E' &= E + C \end{cases} \quad (\text{D.5})$$

Conclusion : Nous avons le même état fondamental si \hat{V}'_{ext} et \hat{V}_{ext} ne diffèrent que d'une constante. Ceci n'est pas choquant : l'énergie potentielle est toujours définie à une constante près.

- cas n° 2 : si $\hat{V}'_{\text{ext}} \neq \hat{V}_{\text{ext}}$, les opérateurs \hat{V}_{ext} et \hat{V}'_{ext} ne différant pas d'une constante. Nous supposons que $\psi \neq \psi'$ et nous écrivons l'énergie E' sous la forme $\langle \psi' | \mathcal{H}' | \psi' \rangle$ (ψ' étant normée)

– Appliquons alors le principe variationnel à \mathcal{H}' :

$$\forall \varphi \in \mathcal{E}_{\text{esp}} \quad \varphi \neq \psi' \quad E' = \langle \psi' | \mathcal{H}' | \psi' \rangle < \frac{\langle \varphi | \mathcal{H}' | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}. \quad (\text{D.6})$$

Puisque $\psi \neq \psi'$, la relation précédente est en particulier vraie pour $\varphi = \psi$ et sachant que ψ est normée :

$$E' = \langle \psi' | \mathcal{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \mathcal{H}' | \psi \rangle. \quad (\text{D.7})$$

1. Il existe une extension du théorème aux cas dégénérés.

Or, comme $\mathcal{H}' = \mathcal{H} + \hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ext}}$, l'expression précédente devient :

$$E' < \langle \psi | \mathcal{H} + \hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle \quad (\text{D.8})$$

$$< E + \langle \psi | \hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle. \quad (\text{D.9})$$

Avec la propriété (D.2), nous pouvons introduire la densité électronique n qui est identique, par hypothèse, pour les deux hamiltoniens. Nous obtenons alors :

$$E' < E + \int (V'_{\text{ext}} - V_{\text{ext}}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{D.10})$$

– De même, appliquons maintenant le principe variationnel à \mathcal{H} :

$$\forall \varphi \in \mathcal{E}_{\text{esp}} \quad \varphi \neq \psi \quad E = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle < \frac{\langle \varphi | \mathcal{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}. \quad (\text{D.11})$$

Puisque $\psi \neq \psi'$ la relation précédente est en particulier vraie pour $\varphi = \psi'$; soit, sachant que ψ est normée

$$E = \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \mathcal{H} | \psi' \rangle \quad (\text{D.12})$$

$$< \langle \psi' | \mathcal{H}' | \psi' \rangle - \langle \psi | \hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle. \quad (\text{D.13})$$

Finalement, en exprimant le dernier membre de l'équation précédente, en fonction de la densité électronique n , nous trouvons

$$E < E' - \int (V'_{\text{ext}} - V_{\text{ext}}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{D.14})$$

– Ainsi, en additionnant les résultats (D.10) et (D.14), nous aboutissons à la conclusion que

$$E + E' < E' + E, \quad (\text{D.15})$$

ce qui est absurde.

I-B.3 Conclusion et conséquences

Nous venons donc de démontrer que \hat{V}_{ext} est (à une constante près comme pour toute énergie) une unique fonctionnelle de $n(\vec{r})$. De plus, puisque \hat{V}_{ext} fixe l'hamiltonien \mathcal{H} , nous en déduisons que l'état fondamental du système est fonction de l'unique variable $n(\vec{r})$. En particulier, l'énergie totale, l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction sont des fonctionnelles de $n(\vec{r})$ uniquement.

I-C Deuxième partie du théorème : principe variationnel

Nous avons vu que l'énergie de l'état fondamental est entièrement définie par la densité électronique de cet état. La deuxième partie du théorème d'Hohenberg et Kohn concerne, quant à elle, l'extension du principe variationnel au cas de la densité, c'est-à-dire que la fonctionnelle $E[n]$ est minimale lorsque n représente la densité électronique de l'état fondamental ; sachant qu'en outre, nous avons la contrainte de « normalisation »

$$N = \int n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{D.16})$$

En fait, le principe variationnel appliqué à la densité électronique est une simple application du principe variationnel que nous connaissons déjà. En effet, nous savons que, si nous notons E_0 l'énergie de l'état fondamental φ_0 :

$$\forall \psi \in \mathcal{E}_H, \psi \neq \varphi_0 \quad E_0 < \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{D.17})$$

or, $\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle$ représente l'énergie totale du système, c'est-à-dire la fonctionnelle $E[n]$. Comme (cf. Eq. D.1)

$$\langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{N} \int n(\vec{r}) d^3\vec{r} = 1 \quad (\text{D.18})$$

Nous en concluons que pour toute densité électronique n différente de celle de l'état fondamental

$$E_0 < E[n]. \quad (\text{D.19})$$

Ce qui est bien le principe variationnel appliqué à la densité, l'égalité étant obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental.

II Équations de Kohn & Sham

Intéressons-nous maintenant, de plus près, à l'obtention des équations de Kohn & Sham, présentée au chapitre 4. Selon le principe variationnel, l'état fondamental du système nous est donné par la densité $n(\vec{r})$ qui minimise $E[n]$ sachant que $\int n(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$. Il s'agit, par conséquent, d'un problème de minimisation sous contrainte (cf. annexe A section II) que nous résolvons à l'aide des multiplicateurs de Lagrange (dont la méthode s'étend, de manière formelle, au cas des fonctionnelles), avec :

- la fonctionnelle à minimiser : $E[n]$,
- sous la contrainte : $\varphi[n] = N - \int n(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0$.

Nous devons résoudre l'équation, aux dérivées fonctionnelles, suivante, couplée à la contrainte $\varphi[n] = 0$:

$$\frac{\delta E}{\delta n} + \lambda \frac{\delta \varphi}{\delta n} = 0 \quad (\text{D.20})$$

D'après la dérivée fonctionnelle de l'équation (A.8) (avec $V = 1$, $f = n$, $F = \varphi$), nous trouvons

$$\frac{\delta \varphi}{\delta n} = -1, \quad (\text{D.21})$$

de sorte qu'il ne reste à résoudre que

$$\begin{cases} \frac{\delta E}{\delta n} = \lambda \\ \varphi[n] = 0 \end{cases}, \quad (\text{D.22})$$

où, dans le cadre de la fonctionnelle de la densité, E est définie à l'équation 4.35 par

$$E[n] = T_0[n] + V_{\text{ext}}[n] + \frac{1}{2} U_{\text{coul}}[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (\text{D.23})$$

Sachant que la fonctionnelle $V_{\text{ext}}[n]$ est définie par (cf. Eq. (D.2))

$$V_{\text{ext}}[n] = \int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (\text{D.24})$$

nous en déduisons sa dérivée fonctionnelle d'après l'expression (A.8) (avec $V = V_{\text{ext}}$, $f = n$, $F = V_{\text{ext}}[n]$):

$$\frac{\delta V_{\text{ext}}}{\delta n} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (\text{D.25})$$

En ce qui concerne le potentiel d'interaction $U_{\text{coul}}(\vec{r})$, il nous est donné par l'équation de Poisson $\Delta U_{\text{coul}} = -\frac{\bar{e}^2}{\varepsilon\varepsilon_0}n(\vec{r})$, que nous pouvons encore écrire sous forme intégrée :

$$U_{\text{coul}}(\vec{r}) = -\frac{\bar{e}^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{\|\vec{r}' - \vec{r}\|} d^3\vec{r}' \quad (\text{D.26})$$

Et comme, par définition,

$$U_{\text{coul}}[n] = \langle \psi | \hat{U}_{\text{coul}} | \psi \rangle = \int U_{\text{coul}}(\vec{r})n(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{D.27})$$

Nous en déduisons

$$U_{\text{coul}}[n] = -\frac{\bar{e}^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \int \int \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{\|\vec{r}' - \vec{r}\|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} \quad (\text{D.28})$$

En posant $f = n$, $g(|x' - x|) = (\|\vec{r}' - \vec{r}\|)^{-1}$ dans la dérivée fonctionnelle (A.12), nous trouvons

$$\frac{\delta U_{\text{coul}}}{\delta n} = -2\frac{\bar{e}^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \int \frac{n(\vec{r}')}{\|\vec{r}' - \vec{r}\|} d^3\vec{r}' = 2U_{\text{coul}}(\vec{r}) \quad (\text{D.29})$$

CONCLUSION

L'état fondamental est obtenu par la solution de l'équation

$$\frac{\delta T_0}{\delta n} + V_{\text{ext}} + U_{\text{coul}} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n} = \lambda, \quad (\text{D.30})$$

soit, si nous posons $\frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n} = V_{\text{xc}}$ (avec V_{xc} , potentiel d'échange corrélation),

$$\frac{\delta T_0}{\delta n} + \underbrace{V_{\text{ext}} + U_{\text{coul}} + V_{\text{xc}}}_{V_{\text{eff}}} = \lambda. \quad (\text{D.31})$$

D'après le principe variationnel, l'équation (D.31) correspond formellement à une équation de Schrödinger dans laquelle les particules n'interagissent pas et sont soumises à un potentiel effectif V_{eff}

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \cdot + \hat{V}_{\text{eff}} \right] \Phi_i = \mathcal{E}_i \Phi_i. \quad (\text{D.32})$$

En effet, si nous appliquons la deuxième partie du théorème d'Hohenberg et Kohn à l'équation de Schrödinger précédente, nous serions amenés à rechercher la densité électronique minimisant l'énergie $E[n] = T_0[n] + V_{\text{eff}}[n]$ (T_0 étant, par définition, l'énergie

cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas) sous la contrainte de normalisation, ce qui correspond bien à la résolution de l'équation (D.31)

Tout se passe donc comme si au lieu d'étudier un système compliqué, où règnent les interactions inter-électrons, nous avons un système sans interaction mais dont le potentiel de confinement s'écrit $V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + U_{\text{coul}} + V_{\text{xc}}$. Dans ce nouveau système, les particules étant indépendantes, elles sont régies par l'équation de Schrödinger couplée à l'équation de Poisson (en ne tenant pas compte de la dégénérescence des niveaux) :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \cdot + \hat{V}_{\text{eff}} \right] \Phi_i = \mathcal{E}_i \Phi_i \quad \Phi_i \text{ b.o.n. de } \mathcal{E}_H \quad (\text{D.33})$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i|^2 \quad (\text{D.34})$$

III De l'approximation locale de la densité

III-A Relation entre $\mathcal{E}_{\text{xc}}[n]$ et V_{xc}

Nous introduisons la fonctionnelle $\mathcal{E}_{\text{xc}}[n]$ représentant l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons de densité électronique n

$$E_{\text{xc}}[n] = \int \mathcal{E}_{\text{xc}} n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{D.35})$$

La dérivée fonctionnelle de $E_{\text{xc}}[n]$ s'écrit en fonction de \mathcal{E}_{xc} :

$$\delta E_{\text{xc}} \triangleq \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{E_{\text{xc}}[n + h\Phi] - E_{\text{xc}}[n]}{h} \right) \quad (\text{D.36})$$

$$= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \int \underbrace{[\mathcal{E}_{\text{xc}}n + h\Phi - \mathcal{E}_{\text{xc}}[n]n]}_{\frac{\delta \mathcal{E}_{\text{xc}} n}{\delta n} h\Phi} d^3\vec{r} \quad (\text{D.37})$$

$$= \int \frac{\delta \mathcal{E}_{\text{xc}} n}{\delta n} \Phi(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{D.38})$$

Or, ayant défini le potentiel d'échange corrélation comme la dérivée fonctionnelle de $E_{\text{xc}}[n] = \int V_{\text{xc}} \Phi(\vec{r}) d^3\vec{r}$, nous avons donc

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta \mathcal{E}_{\text{xc}} n}{\delta n} \quad (\text{D.39})$$

III-B Interprétation qualitative

Afin de comprendre, au moins qualitativement, l'expression (4.49) du potentiel d'échange corrélation V_{xc} du chapitre 4, nous allons utiliser un modèle très simple. Contentons-nous, à cette fin, d'essayer de corriger l'auto-interaction de l'électron sur lui-même. Pour cela, prenons un gaz d'électrons libres, homogène, de densité électronique constante n et imaginons que, pour annuler l'auto-interaction, nous entourions l'électron d'une distribution

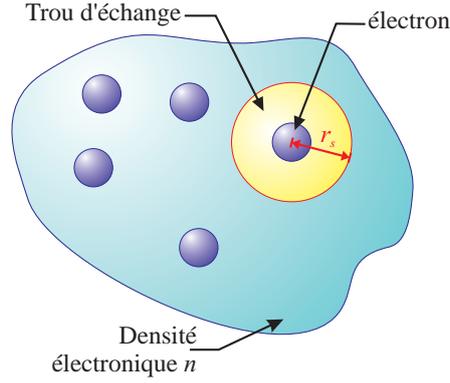


FIG. D.1. Modèle du trou d'échange

sphérique de trous (on parle de « trou-d'échange » ou encore d'« *exchange-hole* ») de même densité n que les électrons (cf. figure D.1).

Pour annuler l'auto-interaction, le rayon de la sphère doit être tel que la charge qu'elle englobe soit égale à $+\bar{e}$. Nous avons donc $4\pi r_s^3 n \bar{e} / 3 = \bar{e}$, soit

$$r_s \propto n^{-1/3} \quad (\text{D.40})$$

Si nous calculons l'apport énergétique de cette distribution de trous pour chacun des électrons, nous aurons alors accès à l'énergie \mathcal{E}_{xc} d'échange par particule du gaz :

$$\mathcal{E} \approx \frac{\bar{e}^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} \int_{r'=0}^{r_s} \int_{\theta'=0}^{\pi} \int_{\phi'=0}^{2\pi} \frac{n(\vec{r}')}{r'} d^3 \vec{r}' \quad (\text{D.41})$$

Or, la densité n est supposée constante et $d^3 \vec{r} = r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi$, d'où

$$\Delta \mathcal{E} \propto -n \int_0^{r_s} r dr \quad (\text{D.42})$$

$$\propto -n r_s^2 \quad (\text{D.43})$$

$$\propto -n^{1/3} \quad (\text{D.44})$$

Nous retrouvons ainsi bien le fait que l'énergie d'échange par électron \mathcal{E}_{xc} est proportionnelle à $n^{1/3}$ (cf. Eq. 4.49).

Bibliographie

Bibliographie

TRANSISTOR MOS

- [1] Frédéric ALLIBERT, Thomas ERNST, Jérémy PRETET, Nasser HEFYENE, Corinne PERRET, Alex ZASLAVSKY, et Sorin CRISTOLOVEANU. « From SOI materials to innovative devices ». *Solid-State Electron.*, 45(4):559–566, 2001.
- [2] F. ANIEL, M. ENCISO-AGUILAR, L. GIGUERRE, P. CROZAT, R. ADDE, U. MACK, T. Seiler, Th. HACKBARTH, H. J. HERZOG, U. KÖNIG, et B. RAYNOR. « High performance 100 nm T-gate strained Si/Si_{0.6}Ge_{0.4} n-MODFET ». *Solid-State Electron.*, 47(2):283–289, 2003.
- [3] A. ASENOV. « Random dopant induced threshold voltage lowering and fluctuations in sub-0.1 μm MOSFET's: A 3-D “atomistic” simulation study ». *IEEE Trans. Electron Devices*, 45(12):2505–2513, 1998.
- [4] S. BARRAUD, P. DOLLFUS, S. GALDIN, et P. HESTO. « Short-range and long-range Coulomb interactions for 3D Monte Carlo device simulation with discrete impurity distribution ». *Solid-State Electron.*, 46(7):1061–1067, 2002.
- [5] Sylvain BARRAUD. « *Effet d'une répartition discrète et aléatoire des impuretés dans le canal des MOSFET sub-100 nm : Etude théorique par simulation Monte Carlo 3D* ». Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud Orsay, Orsay (France), septembre 2001.
- [6] Charles H. BENNETT. « The thermodynamics of Computation — a Review ». *Int. J. Theor. Phys.*, 21(12):905–940, 1982.
- [7] F. BŒUF, T. SKOTNICKI, S. MONFRAY, C. JULIEN, D. DUTARTRE, J. MARTINS, P. MAZOYER, B. PALLA, R. and Tavel, P. RIBOT, E. SONDERGARD, et M. SANQUER. « 16 nm planar NMOSFET manufacturable within state-of-the-art CMOS process thanks to specific design and optimisation ». Dans *IEDM'01, Tech. Digest*, pages 637–640, Washington, D.C. (USA), décembre 2001.
- [8] D. A. BUCHANAN. « Scaling the gate dielectric: Materials, integration, and reliability ». *IBM J. Res. Dev.*, 43(3):245–264, 1999.
- [9] E. CASSAN, Ph. DOLLFUS, S. GALDIN, et P. HESTO. « Semi-classical and wave-mechanical modeling of charge control and direct tunneling leakage in MOS and H-MOS devices with ultra-thin oxides ». *IEEE Trans. Electron Devices*, 48(4):715–721, 2001.

- [10] Éric CASSAN. « *Étude théorique du courant tunnel de grille dans les transistors MOSFET sub-0.1 μm* ». Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud Orsay, Orsay (France), janvier 2000.
- [11] Robert CHAU, Jack KAVALIEROS, Brian ROBERDS, Richard SCHENKER, Dan LIONBERGER, Douglas BARLAGE, Brian DOYLE, Reza ARGHAVANI, Anand MURTHY, et Gilbert DEWEY. « 30 nm physical gate length CMOS transistors with 1 ps nMOS and 1.7 ps pMOS gate delays ». Dans *IEDM'00, Tech. Digest*, pages 45–48, San Francisco, CA (USA), décembre 2000.
- [12] N. COLLAERT, P. VERHEYEN, K. DE MEYER, R. LOO, et M. CAYMAX. « High performance Si/SiGe pMOSFETs fabricated in a standard CMOS process technology ». *Solid-State Electron.*, 47(7):1173–1177, 2003.
- [13] Philippe DOLLFUS. « Si/Si_{1-x}Ge_x heterostructures: Electron transport and field-effect transistor operation using Monte Carlo simulation ». *J. Appl. Phys.*, 82(8):3911–3916, 1997.
- [14] Richard P. FEYNMAN. *Lectures on computation*. Penguin Books, 1999.
- [15] R. GWOZIECKI, T. SKOTNICKI, P. BOUILLON, et P. GENTIL. « Optimization of V_{th} roll off in MOSFET's with advanced channel architecture Retrograde doping and pockets ». *IEEE Trans. Electron Devices*, 46(7):1551–1561, 1999.
- [16] Masahiko HIRATANI, Kazuyoshi TORII, Yasuhiro SHIMAMOTO, et Shin-Ichi SAITO. « Built-in interface in high- κ gate stacks ». *Appl. Surf. Sci.*, 216(1–4):208–214, 2003.
- [17] « IBM Microelectronics Gallery: Silicon-on-Insulator (SOI) Chip ». IBM. <http://www-3.ibm.com/chips/gallery/soichip.html>.
- [18] « Intel Research Web Site ». Intel. <http://www.intel.com/research/silicon>.
- [19] « International Technology Roadmap for Semiconductors ». ITRS. <http://public.itrs.net/>.
- [20] M. JURCZAK, T. SKOTNICKI, G. RICCI, Y. CAMPIDELLI, C. HERNANDEZ, et D. BENSANEL. « Study on Enhanced Performance in NMOSFETs on Strained Silicon ». Dans *ESSDERC'99*, pages 304–307, Louvain (Belgique), 1999.
- [21] Henri LILEN. *La saga du micro-ordinateur*. Vuibert, 2003.
- [22] Hisayo Sasaki MOMOSE, Shin-ichi NAKAMURA, Tatsuya OHGURO, Takashi YOSHITOMI, Eiji MORIFUJI, Yasuhiro MORIMOTO, Toyota Katsumata, et Hiroshi IWAI. « Study of the Manufacturing Feasibility of 1.5 nm Direct-Tunneling Gate Oxide MOSFET's: Uniformity, Reliability, and Dopant Penetration of the Gate Oxide ». *IEEE Trans. Electron Devices*, 45(3):691–700, 1998.
- [23] Florian MONSEF. « *Étude par simulation Monte Carlo des effets de quantification sur le transport dans les structures à effet de champ* ». Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud Orsay, Orsay (France), octobre 2002.

- [24] M. MOUIS et A. PONCET. « Coupling between 2D and quantum confinement effects in Ultra-Short Channel Double-Gate MOSFETs ». Dans *ESSDERC'2001*, pages 211–214, Nuremberg (Allemagne), septembre 2001.
- [25] C. M. OSBURN, I. KIM, S. K. HAN, I. DE, K. F. YEE, S. GANNAVARAM, S. J. LEE, C.-H. LEE, Z. J. LUO, W. ZHU, J. R. HAUSER, D.-L. KWONG, G. LUCOVSKY, T. P. MA, et M. C. ÖZTÜRK. « Vertically scaled MOSFET gate stacks and junctions: How far are we likely to go? ». *IBM J. Res. Dev.*, 46(2/3):299–315, 2002.
- [26] Farhan RANA, Sandip TIWARI, et D. A. BUCHANAN. « Self-consistent modeling of accumulation layers and tunneling currents through very thin oxides ». *Appl. Phys. Lett.*, 69(8):1104–1106, 1996.
- [27] Jung-Hoon RHEW, Zhibin REN, et Mark S. LUNDSTROM. « A numerical study of ballistic transport in a nanoscale MOSFET ». *Solid-State Electron.*, 46(11):1899–1906, 2002.
- [28] S. THOMPSON, N. ANAND, M. ARMSTRONG, C. AUTH, B. ARCOT, M. ALAVI, P. BAI, J. BIELEFELD, R. BIGWOOD, J. BRANDENBURG, M. BUEHLER, S. CEA, V. CHIKARMANE, C. CHOI, R. FRANKOVIC, T. GHANI, G. GLASS, W. HAN, T. HOFFMANN, M. HUSSEIN, P. JACOB, A. JAIN, C. JAN, S. JOSHI, C. KENYON, J. KLAUS, S. KLOPCIC, J. LUCE, Z. MA, B. MCINTYRE, K. MISTRY, A. MURTHY, P. NGUYEN, H. PEARSON, T. SANDFORD, R. SCHWEINFURTH, R. SHAHEED, S. SIVAKUMAR, M. TAYLOR, B. TUFTS, C. WALLACE, P. WANG, C. WEBER, et M. BOHR. « A 90 nm Logic Technology Featuring 50nm Strained Silicon Channel Transistors, 7 layers of Cu Interconnects, Low k ILD, and 1 μm^2 SRAM Cell ». Dans *IEDM'02 Tech. Digest*, pages 61–64, San Francisco, CA (USA), décembre 2002.
- [29] Scott THOMPSON, Paul PACKAN, et Mark BOHR. « MOS Scaling: Transistor Challenges for the 21st Century ». *Intel Technology Journal*, Q3'98, 1998.
- [30] G. D. WILK, R. M. WALLACE, et J. M. ANTHONY. « High- κ gate dielectrics: current status and materials properties considerations ». *J. Appl. Phys.*, 89(10):5243–5275, 2001.

DISPOSITIFS ALTERNATIFS

- [31] Arieh AVIRAM et Mark A. RATNER. « Molecular rectifiers ». *Chem. Phys. Lett.*, 29(2):277–283, 1974.
- [32] « Électronique : plongée dans le nanomonde ». CEA. <http://www.cea.fr/fr/-magazine/dossiers.asp>.
- [33] Philip G. COLLINS, Michael S. ARNOLD, et Phaedon AVOURIS. « Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown ». *Science*, 292(5517):706–709, avril 2001.
- [34] V. DERYCKE, R. MARTEL, J. APPENZELLER, et Ph. AVOURIS. « Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates ». *Nano Lett.*, 1(9):453–456, 2001.

- [35] « IBM research ». IBM. <http://www.research.ibm.com/>.
- [36] C. JOACHIM. « Bonding more atoms together for a single atom computer ». *Nanotechnology*, 13:R1–R7, 2002.
- [37] C. JOACHIM, J. K. GIMZEWSKI, et A. AVIRAM. « Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices ». *Nature*, 408(6812):541–548, novembre 2000.
- [38] Stéphane LENFANT, Christophe KRZEMINSKI, Christophe DELERUE, Guy ALLAN, et Dominique VUILLAUME. « Molecular Rectifying Diodes from Self-Assembly on Silicon ». *Nano Lett.*, 3(6):741–746, 2003.
- [39] M. A. REED, J. CHEN, A. M. RAWLETT, D. W. PRICE, et J. M. TOUR. « Molecular random access memory cell ». *Appl. Phys. Lett.*, 78(23):3735–3737, 2001.
- [40] Thomas RUECKES, Kyoung-ha KIM, Ernesto JOSELEVICH, Greg Y. TSENG, Chin-Li CHEUNG, et Charles M. LIEBER. « Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing ». *Science*, 289(5476):94–97, juillet 2000.
- [41] S. J. WIND, J. APPENZELLER, R. MARTEL, V. DERYCKE, et Ph. AVOURIS. « Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes ». *Appl. Phys. Lett.*, 80(20):3817–3819, 2002.

BLOCAGE DE COULOMB : GÉNÉRALITÉ ET THÉORIE ORTHODOXE

- [42] D. V. AVERIN et K. K. LIKHAREV. « *Mesoscopic Phenomena in Solids* », Chapitre chapter 6 Single Electronics: A Correlated Transfer of Single Electrons and Cooper Pairs in Systems of Small Tunnel Junctions, pages 173–271. Elsevier Science, 1991.
- [43] David K. FERRY et Stephen M. GOODNICK. « *Transport in Nanostructures* », Chapitre Quantum dot and single electron phenomena, pages 226–264. Cambridge University Press, 1999.
- [44] J. GAUTIER. « Beyond CMOS: quantum devices ». *Microelectronic Engineering*, 39:263–272, 1997.
- [45] Hermann GRABERT et Michel H. DEVORET, éditeurs. *Single Charge Tunneling Coulomb Blockade Phenomena in nanostructures*, volume Series B: Physics Vol. 294 de *NATO ASI Series*. Plenum Press, 1992.
- [46] K. K. LIKHAREV. « Correlated discrete transfer of single electrons in ultrasmall tunnel junctions ». *IBM J. Res. Dev.*, 32(1):144–158, 1988.
- [47] Christophe WASSHUBER. « *About Single-Electron Devices and Circuits* ». PhD thesis, Technischen Universität Wien, Wien (Germany), 1997.

BLOCAGE DE COULOMB : RÉALISATIONS ET APPLICATIONS

- [48] A. AASSIME, G. JOHANSSON, G. WENDIN, R. J. SCHOELKOPF, et P. DELSING. « Radio-Frequency Single-Electron Transistor as Readout Device for Qubits: Charge Sensitivity and Backaction ». *Phys. Rev. Lett.*, 86(15):3376–3379, 2001.
- [49] T. BARON, P. GENTILE, N. MAGNEA, et P. MUR. « Single-electron charging effect in individual Si nanocrystals ». *Appl. Phys. Lett.*, 79(8):1175–1177, 2001.
- [50] T. BARON, F. MARTIN, P. MUR, C. WYON, et M. DUPUY. « Silicon quantum dot nucleation on Si_3N_4 , SiO_2 and SiO_xN_y substates for nanoelectronic devices ». *J. Cryst. Growth*, 209:1004–1008, 2000.
- [51] B. H. CHOI, S. W. HWANG, I. G. KIM, H. C. SHIN, Yong KIM, et E. K. KIM. « Fabrication and room-temperature characterization of a silicon self-assembled quantum-dot transistor ». *Appl. Phys. Lett.*, 73(21):3129–3131, 1998.
- [52] Alan F. CLARK, Neil M. ZIMMERMAN, A. WILLIAMS, Edwin R. and Amar, Dian SONG, F. C. WELLSTOOD, C. J. LOBB, et R. J. Jr. SOULEN. « Application of single electron tunneling: Precision capacitance ratio measurements ». *Appl. Phys. Lett.*, 66(19):2588–2590, 1995.
- [53] D. DELERUYELLE, J. CLUZEL, B. DE SALVO, D. FRABOULET, D. MARIOLLE, N. BUFFET, et S. DELEONIBUS. « Electrical characterization of fast transient phenomena in a Si-rich based non-volatile random access memory ». *Solid-State Electron.*, 47:1641–1644, 2003.
- [54] S. KOMIYAMA, O. ASTAFIEV, V. ANTONOV, T. KUTSUWA, et H. HIRAL. « A single-photon detector in the far-infrared range ». *Nature*, 403(6768):405–407, 2000.
- [55] F. NAKAJIMA, Y. MIYOSHI, J. MOTOHISA, et T. FUKUI. « Single-electron AND/NAND logic circuits based on a self-organized dot network ». *Appl. Phys. Lett.*, 83(13):2680–2682, 2003.
- [56] Yasunobu NAKAMURA, ChiiDong CHEN, et Jaw-Shen TSAI. « 100-K Operation of Al-Based Single-Electron Transistors ». *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35(11A Part 2):L1465–L1467, 1996.
- [57] Ryuji OHBA, Naoharu SUGIYAMA, Ken UCHIDA, Junji KOGA, et Akira TORIUMI. « Nonvolatile Si Quantum Memory With Self-Aligned Doubly-Stacked Dots ». *IEEE Trans. Electron Devices*, 49(8):1392–1398, 2002.
- [58] Yukinori ONO, Yasuo TAKAHASHI, Kenji YAMAZAKI, Masao NAGASE, Hideo NAMASTU, Kenji KURIHARA, et Katsumi MURASE. « Si complementary single-electron inverter with voltage gain ». *Appl. Phys. Lett.*, 76(21):3121–3123, 2000.
- [59] Lionel PALUN. « Étude prospective sur les dispositif silicium à blocage de Coulomb dans une perspective d'application à la microélectronique ». Thèse de Doctorat, Université JOSEPH FOURIER, Grenoble (France), janvier 2000.

- [60] C. PASQUIER, D. C. GLATTI, U. MEIRAV, F. I. B. WILLIAMS, Y. JIN, et B. ETIENNE. « Coulomb blockade of tunneling in a 2D electron gas ». *Surf. Sci.*, 263:419–423, 1992.
- [61] Claude PASQUIER. « *Transport quantique balistique et monoélectronique dans des nanostructures d'arséniure de gallium* ». Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud Orsay, Orsay (France), janvier 1994.
- [62] A. PÉPIN, C. VIEU, M. MEJIAS, Y. JIN, F. CARCENAC, J. GIERAK, C. DAVID, L. COURAUD, H. LAUNOIS, A. S. CORDAN, Y. LEROY, et A. GOLTZENÉ. « Temperature evolution of multiple tunnel junction devices made with disordered two-dimensional arrays of metallic islands ». *Appl. Phys. Lett.*, 74(20):3047–3049, 1999.
- [63] M. SANQUER, M. SPECHT, L. GHENIN, S. DELEONIBUS, et G. GUEGAN. « Coulomb blockade in low-mobility nanometer size Si MOSFET's ». *Phys. Rev. B*, 61(11):7249–7252, 2000.
- [64] R. J. SCHOELKOPF, P. WAHLGREN, A. A. KOZHEVNIKOV, P. DELSING, et D. E. PROBER. « The Radio-Frequency Single-Electron Transistor (RF-SET): A Fast and Ultrasensitive Electrometer ». *Science*, 280:1238–1242, 1998.
- [65] N. J. STONE et H. AHMED. « Logic circuit elements using single-electron tunneling transistors ». *Electron. Lett.*, 35(21):1883–1884, 1999.
- [66] Yasuo TAKAHASHI, Fujiwara AKIRA, Kenji YAMAZAKI, Hideo NAMASTU, Kenji KURIHARA, et Katsumi MURASE. « Multigate single-electron transistors and their application to an exclusive-OR gate ». *Appl. Phys. Lett.*, 76(5):637–639, 2000.
- [67] Yasuo TAKAHASHI, Yukinori ONO, Akira FUJIWARA, et Hiroshi INOKAWA. « Silicon single-electron devices ». *J. Phys.: Condens. Matter*, 14(13):R995–R1033, 2002.
- [68] Sandip TIWARI, Farhan RANA, Hussein HANAFI, Allan HARTSTEIN, Emmanuel F. CRABBÉ, et Kevin CHAN. « A silicon nanocrystals based memory ». *Appl. Phys. Lett.*, 68(10):1377–1379, 1996.
- [69] K. TSUKAGOSHI, B. W. ALPHENAAR, et K. NAKAZATO. « Operation of logic function in a Coulomb blockade device ». *Appl. Phys. Lett.*, 73(17):2515–2517, 1998.
- [70] Lei ZUANG, Lingjie GUO, et Stephen Y. CHOU. « Silicon single-electron quantum(dot transistor switch operating at room temperature ». *Appl. Phys. Lett.*, 72(10):1205–1207, 1998.

LES MÉTHODES DE HARTREE ET DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

- [71] Hans A. BETHE. *Intermediate Quantum Mechanics*. W. A. Benjamin, 1964.
- [72] D. CEPERLEY. « Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimension ». *Phys. Rev. B*, 18(7):3126–3138, 1974.

- [73] D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER. « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method ». *Phys. Rev. Lett.*, 45(7):566–569, 1980.
- [74] O. GUNNARSSON et B. I. LUNDQVIST. « Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism ». *Phys. Rev. B*, 13(10):4274–4298, 1976.
- [75] L. HEDIN et B. I. LUNDQVIST. « Explicit local exchange-correlation potentials ». *J. Phys. C*, 4:2064–2083, 1971.
- [76] L. HEDIN et B. I. LUNDQVIST. « On Local Density Schemes ». *J. Phys. (Paris)*, 33(C3):73–81, 1972.
- [77] Lars HEDIN, Bengt I. LUNDQVIST, et Stig LUNDQVIST. « Local exchange-correlations potentials ». *Solid State Commun.*, 9:537–541, 1971.
- [78] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [79] R. O. JONES et O. GUNNARSSON. « The density functional formalism, its applications and prospects ». *Rev. Mod. Phys.*, 61(3):689–745, 1989.
- [80] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [81] Robert G. PARR et Weitao YANG. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [82] J. P. PERDREW et Alex ZUNGER. « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems ». *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, 1981.
- [83] John C. SLATER. *Quantum Theory of Atomic Structure Volume I*. McGraw-Hill, 1960.
- [84] John C. SLATER. *Quantum Theory of Atomic Structure Volume II*. McGraw-Hill, 1960.
- [85] U. von BARTH et L. HEDIN. « A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I ». *J. Phys. C*, 5:1629–1642, 1972.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE BOÎTES QUANTIQUES

- [86] S. BEDNAREK, B. SZAFRAN, et J. ADAMOWSKI. « Many-electron artificial atoms ». *Phys. Rev. B*, 59(20):13036–13042, 1999.
- [87] G. J. IAFRATE, K. HESS, J. B. KRIEGER, et M. MACUCCI. « Capacitive nature of atomic-sized structures ». *Phys. Rev. B*, 52(15):10737–10739, 1995.
- [88] Mark A. KASTNER. « Artificial Atoms ». *Phys. Today*, 46(1):24–31, janvier 1993.
- [89] G. LAMOUCHE et G. FISHMAN. « Two interacting electrons in a three-dimensional parabolic quantum dot: a simple solution ». *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:1857–7867, 1998.

- [90] L. PALUN, G. LAMOUCHE, et G. FISHMAN. « Coulomb blockade: Poisson versus Pauli in a silicon quantum box ». *Solid-State Electron.*, 43:1147–1151, 1999.
- [91] A. SCHOLZE, A. WETTSTEIN, A. SCHENK, et W. FICHTNER. « Self-consistent calculations of the ground state and the capacitance of a 3D Si/SiO₂ quantum dot ». Rapport Technique, École polytechnique fédérale de Zurich, 1997.
- [92] B. SZAFRAN, J. ADAMOWSKI, et S. BEDNAREK. « Ground and excited states of few-electron systems in spherical quantum dots ». *Physica E*, 4:1–10, 1999.
- [93] Z. A. WEINBERG. « On tunneling in metal-oxide-silicon structures ». *J. Appl. Phys.*, 53:5052, 1982.

BLOCAGE DE COULOMB : SIMULATION DE DISPOSITIFS ET CARACTÉRISATION

- [94] D. V. AVERIN, A. N. KOROTKOV, et K. K. LIKHAREV. « Theory of single-electron charging of quantum wells and dots ». *Phys. Rev. B*, 44(12):6199–6211, 2002.
- [95] J.S. de SOUSA, A. V. THEAN, J. P. LEBURTON, et V. N. FREIRE. « Three-dimensional self-consistent simulation of the charging time response in silicon nanocrystal flash memories ». *J. Appl. Phys.*, 92(10):6182–6187, 2002.
- [96] G. IANNACCONE et P. COLI. « Three-dimensional simulation of nanocrystal Flash memories ». *Appl. Phys. Lett.*, 78(14):2046–2048, 2001.
- [97] M. F. LAMBERT, M. F. GOFFMAN, J. P. BOURGOIN, et P. HESTO. « Fabrication and characterization of sub-3 nm gaps for single-cluster and single-molecule experiments ». *Nanotechnology*, 14:772–777, 2003.
- [98] Cyrille LE ROYER. « Modélisation et simulation des effets mono-électroniques dans les nano-dispositifs : application aux mémoires à peu d'électrons et à la logique à base de SETs (Single-Electron Transistor) ». Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (France), octobre 2003.
- [99] Y. M. NIQUET, C. DELERUE, G. ALLAN, et M. LANNOO. « Interpretation and theory of tunneling experiments on single nanostructures ». *Phys. Rev. B*, 65:165334, 2002.
- [100] Y. M. NIQUET, C. DELERUE, M. LANNOO, et G. ALLAN. « Single-particle tunneling in semiconductor quantum dots ». *Phys. Rev. B*, 64:113305, 2001.
- [101] A. V. THEAN et J. P. LEBURTON. « 3-D Computer Simulation of Single -Electron Charging in Silicon Nanocrystal Floating Gate Flash Memory Devices ». *IEEE Electron Device Lett.*, 22(3):148–150, 2001.
- [102] Christoph WASSHUBER. « SIMON— A Simulator for Single-Electron Tunnel Devices and circuits ». *IEEE Trans. Computer-Aided Design*, 16(9):937–944, 1997.

NANOCRISTAUX DE SILICIUM ET COMBINAISON D'ORBITALES ATOMIQUES

- [103] B. P. FEUSTON, R. K. KALIA, et P. VASHISHTA. « Structural correlations in silicon microclusters ». *Phys. Rev. B*, 37(11):6297–6304, 1988.
- [104] Sverre FROYEN et Walter A. HARRISON. « Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements ». *Phys. Rev. B*, 20(6):2420–2422, 1979.
- [105] Jean Marc JANCU, Reinhard SCHOLZ, Fabio BELTRAM, et Franco BASSANI. « Empirical *spds** tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters ». *Phys. Rev. B*, 57(11):6493–6507, 1998.
- [106] Per-Olov LÖWDIN. « On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the theory of Molecules and Crystals ». *J. Chem. Phys.*, 18(3):365–375, 1950.
- [107] Y. M. NIQUET, G. ALLAN, C. DELERUE, et M. LANNOO. « Quantum confinement in germanium nanocrystals ». *Appl. Phys. Lett.*, 77:1182–1184, 2000.
- [108] Y. M. NIQUET, C. DELERUE, G. ALLAN, et M. LANNOO. « Method for tight-binding parametrization: Application to silicon nanostructures ». *Phys. Rev. B*, 62(8):5109–5116, 2000.
- [109] Shang Yuan REN, Xia CHEN, et John D. DOW. « Tight-binding sp^3d^5 Hamiltonian for Si ». *J. Phys. Chem. Solids*, 59(3):403–410, 1998.
- [110] Shang Yuan REN et John D. DOW. « Hydrogenated Si clusters; Band formation with increasing size ». *Phys. Rev. B*, 45(12):6492–6496, 1992.
- [111] A. SIECK, D. POREZAG, Th. FRAUENHEIM, M. R. PEDERSON, et Jackson K.. « Structure and vibrational spectra of low-energy silicon clusters ». *Phys. Rev. A*, 56(6):4890–4898, 1997.
- [112] P. VOGL, Harold P. HJALMARSON, et John D. DOW. « A Semi-Empirical Tight-Binding Theory of the Electronic Structure of Semiconductors ». *J. Phys. Chem. Solids*, 44(5):365–378, 1983.
- [113] Lin-Wang WANG et Alex ZUNGER. « Electronic Structure Pseudopotential Calculations of Large (1000 Atoms) Si Quantum Dots ». *J. Phys. Chem.*, 98:2158–2165, 1994.

EFFET TUNNEL ET MÉTHODE DE L'HAMILTONIEN DE TRANSFERT TUNNEL

- [114] J. BARDEEN. « Tunneling from a many-particle point of view ». *Phys. Rev. Lett.*, 6(2):57–59, 1961.
- [115] C. Julian CHEN. « Theory of scanning tunneling spectroscopy ». *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6(2):319–322, 1987.
- [116] R. CLERC, A. SPINELLI, G. GHIBAUDO, et G. PANANAKAKIS. « Theory of direct tunneling current in metal–oxide–semiconductor structures ». *J. Appl. Phys.*, 91(3):1400–1409, 2002.

- [117] M. H. COHEN, L. M. FALICOV, et J. C. PHILLIPS. « Superconductive tunneling ». *Phys. Rev. Lett.*, 8(8):316–318, 1962.
- [118] C. B. DUKE. *Tunneling in solids*, volume 10 de *Solid state Physics*. Academic Press, 1969.
- [119] J. R. OPPENHEIMER. « Three notes on the quantum theory of aperiodic effects ». *Phys. Rev.*, 13:66–81, 1928.
- [120] Richard E. PRANGE. « Tunneling from a Many-Particle Point of View ». *Phys. Rev.*, 131(3):1083–1086, 1963.
- [121] E. TEKMAN. « Critical study of perturbative approaches to tunneling ». *Phys. Rev. B*, 46(8):4938–4943, 1992.
- [122] Masura TSUKADA, Katsuyoshi KOBAYASHI, Nobuyuki ISSHIKI, et Hiroyuki KAGESHIMA. « First-principles theory of scanning tunneling microscopy ». *Surf. Sci. Rep.*, 13:265–304, 1991.

PHYSIQUE DES COMPOSANTS À SEMI-CONDUCTEUR ET PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE

- [123] Neil W. ASHCROFT et N. David MERMIN. *Solid state physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [124] CRC. « *Handbook of Chemistry and Physics* », pages F–218. CRC Press, 1979.
- [125] John H. DAVIES. *The physics of low-dimensional semiconductors*. Cambridge university press, 1998.
- [126] Walter A. HARRISON. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. W.H. Freeman, San Francisco, 1980.
- [127] Charles KITTEL. *Physique de l'état solide*. Dunod, septième édition, 1998.
- [128] Henry MATHIEU. *Physique des semiconducteurs et des composants électronique*. Masson, quatrième édition, 1998.
- [129] S. M. SZE. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [130] A. VAPAILLE et R. CASTAGNÉ. *Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs*. Dunod, 4 édition, 1990.
- [131] Peter Y. YU et Manuel CARDONA. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, troisième édition, 2001.

MÉCANIQUE QUANTIQUE

- [132] David BOHM. *Quantum Theory*. Prentice-Hall, 1951.
- [133] Claude COHEN-TANNOUJJI, Bernard DIU, et Franck LALOË. *Mécanique quantique*, volume 1. Hermann, 1996.
- [134] Claude COHEN-TANNOUJJI, Bernard DIU, et Franck LALOË. *Mécanique quantique*, volume 2. Hermann, 1996.
- [135] L. LANDAU et E. LIFCHITZ. *Mécanique quantique*, volume 3 de *Physique théorique*. Mir Moscou, 1988.
- [136] Harry J. LIPKIN. *Quantum mechanics : New approaches to selected topics*. North-Holland publishing company, 1973.
- [137] Richard D. MATTUCK. *A Guide to Feynman Diagram in the Many-Body Problem*. McGraw-Hill, 1974.
- [138] Leonard I. SCHIFF. *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, 1955.

MÉTHODE NUMÉRIQUE ET RÉOLUTION DES PROBLÈMES AUX VALEURS PROPRES

- [139] Georges B. ARFKEN et Hans J. WEBER. *Mathematical methods for physicists*. Academic Press, fourth édition, 1995.
- [140] William H. PRESS, Saul A. TEUKOLSKY, William T. VETTERLING, et Brian P. FLANNERY. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, second édition, 1997.
- [141] Richard J. RADKE. « A Matlab Implementation of the Implicitly Restarted Arnoldi Method for Solving Large-Scale Eigenvalue Problems ». Master's thesis, Rice University, 1996.
- [142] Yousef SAAD. *Iterative Methods for Sparse Linear Systems*. PWS publishing, New-York, first édition, 1996.
- [143] Danny C. SORENSEN. « Implicitly Resterted Arnoldi/Lanczos Methods for Large Scale Eigenvalue Calculations ». Rapport Technique, Rice University, 1995.

CALCUL NUMÉRIQUE DE LA DENSITÉ D'ÉTATS

- [144] O. JEPSON et O. K. ANDERSON. « The electronic structure oh h.c.p. ytterbium ». *Solid State Commun.*, 9:1763–1767, 1971.
- [145] G. LEHMANN et M. TAUT. « On the Numerical Calculation of the Density of States and Related Properties ». *Phys. Status Solidi B*, 54:459–477, 1972.
- [146] J. RATH et A. J. FREEMAN. « Generalized magnetic susceptibilities in metals: Application of the analytic tetrahedron linear energy method to Sc ». *Phys. Rev. B*, 11(6):2109–2117, 1975.

- [147] G. WIESENEKKER, G. te VELDE, et E. J. BAERENDS. « Analytic quadratic integration over the two-dimensional Brillouin zone ». *J. Phys. C*, 21:4263–4283, 1988.

Communications

Communications

PUBLICATIONS DANS DES REVUES AVEC COMITÉ DE LECTURE

✦ Chapitre 6

JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS, SYLVIE GALDIN ET PATRICE HESTO. « Simple one dimensional model for electronic structure calculation of unbiased and biased silicon quantum dots in Coulomb blockade applications ». *J. App. Phys.*, 94(8):5053–5063, 2003.

Sélectionné pour une publication dans *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, 8(15), 2002.

✦ Chapitre 7

JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS ET SYLVIE GALDIN. « Comparison between a sp^3d^5 tight-binding and an effective-mass description of silicon quantum dots ». *Phys. Rev. B*, 66:193307, 2002.

✦ Chapitre 5

JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS ET SYLVIE GALDIN. « Comparison of a density functional theory and a Hartree treatment of silicon quantum dot ». *J. App. Phys.*, 92(6):3141–3146, 2002.

Sélectionné pour une publication dans *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, 6(11), 2002.

CONFÉRENCES INTERNATIONALES AVEC ACTES

✦ JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS, SYLVIE GALDIN ET PATRICE HESTO. « Electronic Properties of semiconductor quantum dots for Coulomb blockade applications ». *11th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS11)*, Nara (Japon), juillet 2003, à paraître dans *Physica E*.

✦ JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS, SYLVIE GALDIN ET PATRICE HESTO. « Coulomb Blockade in Silicon Devices: Electronic Structure of Quantum Dot ». *9th International Workshop on Computational Electronics (IWCE9)*, Rome (Italy), mai 2003, à paraître dans *Journal of Computational Electronics*

CONFÉRENCES INTERNATIONALES SANS ACTES

✦ JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS ET SYLVIE GALDIN. « Electronic Structure of Si Nanocrystals: Effective Mass and Tight-Binding Calculation ». *International Conference on Superlattices Nano-Structures and Nano-Devices (ICSNN)*, Toulouse (France), juillet 2002.

- ✦ JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS ET SYLVIE GALDIN. « Comparison of a density functional theory and a Hartree treatment of silicon quantum dot ». *3rd European Workshop on Ultimate Integration of silicon (ULIS'2002)*, Munich (Allemagne), mars 2002.

CONFÉRENCES NATIONALES SANS ACTES

- ✦ JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS ET SYLVIE GALDIN. « Blocage de Coulomb dans des dispositifs en silicium : structure électronique de boîtes quantiques ». *Journées Nationales du GdR Nanoélectronique*, Grenoble (France), janvier 2003.
- ✦ JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS ET SYLVIE GALDIN. « Blocage de Coulomb dans des dispositifs en silicium : structure électronique de boîtes quantiques ». *13^{ème} Journée Nanotechnologies*, Paris (France), janvier 2003.
- ✦ JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS ET SYLVIE GALDIN. « Structure électronique des boîtes quantiques en silicium ». *9^{èmes} Journées Nationales Microélectroniques et Optoélectronique*, St Aygulf (France), octobre 2002.
- ✦ JOHANN SÉE , PHILIPPE DOLLFUS ET SYLVIE GALDIN. « Étude énergétique des boîtes quantiques en silicium ». *5^{èmes} Journées du réseau doctoral de Microélectronique*, Grenoble (France), avril 2002.

DIFFUSION DE CONNAISSANCES, SÉMINAIRES

- ✦ JOHANN SÉE, « Et s'il existait une vie après le MOS ? Blocage de Coulomb dans des structures semiconductrices ». Séminaire doctorant IEF, Orsay (France), avril 2003.
- ✦ JOHANN SÉE, « Et s'il existait une vie après le MOS ? Blocage de Coulomb dans des structures semi-conductrices ». Séminaire du Laboratoire de Physique de la Matière de l'INSA Lyon, Lyon (France), novembre 2002.

Dans la recherche de solutions innovantes assurant la pérennité de la micro-électronique sur silicium, qui devra faire face, dans quelques années, à des limites, tant technologiques que théoriques, les dispositifs à blocage de Coulomb à semi-conducteur ont su dévoiler des atouts plus que prometteurs. Ainsi, ces composants d'avant-garde, basés sur le caractère quantique de la charge électrique, offrent une alternative possible aux circuits CMOS, tout en restant compatibles avec les technologies actuelles. Parallèlement à leur mise au point, une étude théorique se révèle donc de première importance afin de prédire et comprendre le fonctionnement de ces dispositifs de nouvelle génération. Tel est l'objet de ce mémoire consacré à l'étude des boîtes quantiques en silicium dans le cadre d'une utilisation de type « blocage de Coulomb ».

Après un exposé de l'état de l'art, tant théorique qu'expérimental, en matière de composants à blocage de Coulomb, le présent travail se concentre d'abord sur l'étude des boîtes quantiques semi-conductrices (polarisées ou non) entourées d'oxyde en développant une série de modèles visant à décrire leur structure électronique. En particulier, la mise en œuvre d'un modèle unidimensionnel capable de décrire des boîtes quantiques à symétrie sphérique se révèle très avantageux d'un point de vue du temps de calcul. Les limites de l'approximation de la masse effective, clé de voûte des modèles présentés sont, en outre, évaluées à l'aide d'une description moléculaire des nanocristaux de silicium en utilisant la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

La deuxième partie de ce travail de thèse est plus spécifiquement axée sur le transport des électrons par effet tunnel dans le cadre du blocage de Coulomb. La description des mécanismes de transfert de charges est basée sur le concept d'hamiltonien de transfert tunnel dont l'application au cas des composants à blocage de Coulomb métalliques et semi-conducteurs (plus particulièrement à des structures du type Métal-Isolant-Métal-Isolant-Métal ou Métal-Isolant-Boîte Silicium-Isolant-Métal) a permis la mise au point d'un simulateur reposant uniquement sur la connaissance des paramètres physiques fondamentaux du système.

Mots clés : boîte quantique, blocage de Coulomb, dispositifs à un électron, courant tunnel

Coulomb Blockade Theory Applied to Semiconductor Nanostructures: Modeling of Nanocrystal Silicon Devices

The current breakthroughs in semiconductor nanostructure fabrication allows the emergence of innovative device concepts based on quantum mechanics as alternative to conventional CMOS transistors or memories. Among other things, the Coulomb blockade devices like single-electron transistors offer one of the most promising prospects. The modeling and simulation of single-electron structures are thus of first importance with a view to predicting and understanding the behavior of these new generation devices. In this context, this work is dedicated to the study of silicon quantum dots for Coulomb blockade applications.

First, after having presented the state of the art, both theoretical and experimental, of Coulomb blockade devices, we are interested in the electronic structure of semiconductor quantum dots surrounded by silicon dioxide. This study leads us to develop a series of models for unbiased and biased quantum dots and, especially, a one-dimensional one able to describe spherically symmetric quantum dots within considerably reduced computation time. Moreover, the limitations of the effective mass approximation, a keystone of the models implemented, are evaluated using a molecular description of the silicon nanocrystals based on the method of linear combination of atomic orbitals.

The second part of this work is more specifically centered on electronic transport under the Coulomb blockade regime. The description of the mechanisms of tunnel events is based on transfer Hamiltonian concept. Applied to the case of metallic and semiconductor Coulomb blockade devices (in particular to Metal-Insulator-Metal-Insulator-Metal and Metal-Insulator-Silicon Quantum Dot-Insulator-Metal structures), we have thus been able to implement a simulation software which only requires the knowledge of the fundamental physical parameters of the system.

Keywords: quantum dot, Coulomb blockade, single electron device, tunnel current