



HAL
open science

Contribution à la modélisation théorique et à l'étude du transport quantique dans les dispositifs à base de nanotubes de carbone.

Rémi Avriller

► **To cite this version:**

Rémi Avriller. Contribution à la modélisation théorique et à l'étude du transport quantique dans les dispositifs à base de nanotubes de carbone.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00326421

HAL Id: tel-00326421

<https://theses.hal.science/tel-00326421>

Submitted on 3 Oct 2008

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.

Thèse de doctorat

présentée par

Avriller Rémi.

à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Ecole Doctorale de Physique.

**Contribution à la Modélisation Théorique et
à l'Etude du Transport Quantique dans les
Dispositifs à Base de Nanotubes de Carbone.**

Directeur de Thèse :

Stephan Roche

Rapporteurs :

Thierry Martin

Nicolas Lorente

Examineurs :

Bertrand Raquet

Xavier Blase

Frank Hekking

Thèse préparée au sein du Service de Physique Statistique et Supraconductivité, Institut des Nanosciences et Cryogénie, CEA Grenoble.

A Stéphanie, Léandre et Cathy,

Résumé :

Les nanotubes de carbone sont des structures tubulaires obtenues en enroulant une feuille de graphène sur elle-même. La manière d'effectuer cette enroulement détermine la chiralité du tube, ainsi que l'ensemble de ses propriétés électroniques et vibrationnelles. Du fait de la nature ondulatoire de l'électron et de la faible dimensionnalité des nanotubes de carbone, cette structure de bandes est fortement modulée par l'application d'un champ magnétique externe. La présence d'un potentiel de désordre (rupture de l'invariance par translation) ou l'excitation d'un mécanisme d'interaction entre électrons et modes phonons optiques ont aussi des conséquences importantes sur cette structure électronique. L'objectif de cette thèse est de s'intéresser aux propriétés de transport quantique des nanotubes de carbone, propriétés déterminées par la compétition entre interférences quantiques, structure de bandes et mécanismes d'interaction. Pour ce faire, une étude détaillée des nanotubes de carbone désordonnés, dopés à l'azote ou au bore sera menée, étude permettant de modéliser de manière fine le hamiltonien de désordre ainsi que de sonder les lois d'échelles de la conductance. La présence d'un champ magnétique statique et uniforme sera considérée, ainsi que ses conséquences sur les régimes de transport à faible tension de polarisation (formation d'un niveau de Landau et oscillation Aharonov-Bohm). Finalement, nous nous intéresserons au rôle des collisions inélastiques entre électrons et phonons optiques de haute symétrie, sur les propriétés de transport quantique (rôle privilégié lorsque la tension de polarisation franchit un seuil d'excitation inélastique). Du fait de la faible dimensionnalité, l'approximation adiabatique n'est plus valide, et un traitement cohérent dans l'espace de Fock électron-phonon doit être mené. Pour chacune de ces études, un modèle hamiltonien effectif est construit et le problème du transport quantique résolu analytiquement ou numériquement.

Résumé :

Carbon nanotubes are quasi-1D structures obtained by rolling a graphene sheet onto a cylinder surface. This determines the chirality and the complete electronic and vibrational band structure of carbon nanotubes. However, due to low dimensionality of such systems and to the wave nature of electrons, this band structure is strongly modified by applying an external magnetic field, and broken by a random disordered potential (loss of translational invariance), or by excitation of an inelastic mechanism (electron-phonon interaction). The aim of the following thesis is to explore quantum transport properties in carbon nanotubes, due to the interplay between quantum interferences and interaction processes. We will focus ourselves on disordered carbon nanotubes doped by nitrogen or boron atoms, modelize the disordered hamiltonian and probe scaling laws of conductance. We will also consider the role of a uniform and static magnetic field on transport regimes at low bias (Landau level formation and Aharonov-Bohm oscillation). Inelastic collisions due to electron-optic phonon coupling will finally be considered. Due to the low dimensionality of carbon nanotubes, the adiabatic approximation fails and a proper transport formalism in Fock space of electrons and phonons has to be considered. In the former studies, an effective microscopic hamiltonian is built and the problem of coherent quantum transport solved numerically or analytically.

Table des matières

1	Introduction :	8
1.1	Une brève présentation :	8
1.2	Les idées maîtresses de la thèse :	10
1.3	Structure et présentation de la thèse :	12
2	Propriétés de Transport au sein des Systèmes Unidimensionnels :	14
2.1	Introduction :	14
2.2	Chaîne 1D à un atome par maille :	15
2.2.1	Chaîne finie à N atomes :	15
2.2.2	Chaîne finie à N atomes connectée à deux électrodes :	17
2.3	Influence du désordre dans un système unidimensionnel :	23
2.3.1	Modèles de désordre :	23
2.3.2	Fonction de Green moyennée sur le désordre :	26
2.3.3	Localisation d'Anderson :	30
2.4	Collisions inélastiques : généralisation du modèle de Landauer-Büttiker.	41
2.4.1	Influence d'une collision déphasante : sonde de Büttiker.	42
2.4.2	Transport inélastique : modèle de d'Amato-Pastawski.	43
2.4.3	Un modèle hamiltonien simple :	45
2.4.4	Quelques remarques supplémentaires :	47
2.5	Une brève conclusion :	48
3	De la Chaîne 1D au Nanotube de Carbone : Décomposition en Modes dans l'Espace Electronique.	49
3.1	Introduction :	49
3.2	Structure électronique des nanotubes de carbone de chiralité quelconque (n_1, n_2) :	50
3.2.1	Structure de bande du graphène :	51
3.2.2	Structure de bande d'un nanotube quelconque (n_1, n_2) :	53
3.3	Décomposition en modes pour un nanotube de carbone armchair (n, n) :	59
3.3.1	Hamiltonien dans l'espace réel électronique :	59
3.3.2	Propriétés spectrales des matrices de couplage inter-couches :	60
3.3.3	Transformation unitaire des matrices de couplage intracouche :	61
3.3.4	Interprétation graphique de la décomposition en modes :	62
3.4	Décomposition en modes pour un nanotube de carbone zigzag $(n, 0)$:	65
3.4.1	Hamiltonien dans l'espace électronique :	65

3.4.2	Propriétés spectrales des matrices de couplage inter-couches :	66
3.4.3	Interprétation graphique de la décomposition en modes :	66
3.4.4	Une remarque supplémentaire :	69
3.5	Modèle effectif de transport dans les nanotubes de carbone métalliques désordonnés, au voisinage du CNP :	69
3.5.1	Introduction :	69
3.5.2	Décomposition en modes et effet d'un potentiel de désordre diagonal :	70
3.5.3	Développement en perturbation dans l'espace des modes :	73
3.6	Une brève conclusion :	76
4	Propriétés de Transport des Nanotubes de Carbone Métalliques Dopés au Bore ou à l'Azote.	77
4.1	Introduction :	77
4.2	Construction du potentiel de désordre microscopique :	78
4.2.1	Problème à une impureté :	79
4.2.2	Interprétation des résonances : résonances de Fano.	83
4.2.3	Problème avec une distribution d'impuretés :	96
4.3	Régimes de transport au sein des tubes métalliques dopés à l'azote :	97
4.3.1	La conductance vue comme indicateur statistique :	97
4.3.2	Régimes de transport et longueurs d'échelles :	101
4.4	Lois d'échelles de la conductance :	104
4.4.1	Comportement d'échelle de la conductance moyenne :	105
4.4.2	Corrections quantiques à la conductance semi-classique :	106
4.4.3	Fluctuations de conductance :	108
4.5	Influence du rayon du tube et du dopage sur les régimes de transport :	108
4.5.1	Dépendance du libre parcours moyen avec le rayon et le dopage :	108
4.5.2	Dépendance des échelles de transport avec le rayon du tube :	109
4.5.3	Dépendance des échelles de transport avec le taux de dopage :	111
4.6	Conclusion :	114
5	Propriétés de Transport des Nanotubes de Carbone sous Champs Magnétiques Intenses.	115
5.1	Introduction :	115
5.2	Electron soumis à un potentiel cristallin périodique et à un champ magnétique :	116
5.2.1	Jauge utilisée :	116
5.2.2	Substitution de Peierls :	117
5.2.3	Structure de bandes variable sous champ magnétique :	119
5.3	Magnéto-transport dans les tubes métalliques dopés :	125
5.3.1	Problème de diffusion à une impureté :	125
5.3.2	Interférences quantiques en présence de désordre et d'un champ magnétique orthogonal :	127
5.3.3	Universalité des régimes de transport :	130

5.4	Signatures expérimentales des régimes de transport sous champ magnétique orthogonal :	133
5.4.1	Présentation du dispositif expérimental :	133
5.4.2	Courbes de magnéto-conductance : modèle interférométrique.	136
5.4.3	Signature interférométrique d'une bande d'énergie de Landau.	139
5.5	Signatures expérimentales des régimes de transport sous champ magnétique parallèle :	140
5.5.1	Dispositif expérimental et magnétoconductance sous champ parallèle :	140
5.5.2	Première modélisation : bandes plates :	141
5.5.3	Deuxième modélisation : barrière Shottky variable sous champ.	143
5.5.4	Conclusion :	144
6	Propriétés de Transport Inélastique dans les Nanotubes de Carbone : couplage électrons-phonons.	146
6.1	Introduction : Instabilité de Peierls-Frölich et anomalie de Kohn.	146
6.2	Décomposition en modes et couplage électron-phonon :	149
6.2.1	Hamiltonien d'interaction Su-Schrieffer-Heeger :	150
6.2.2	Un exemple instructif : la chaîne unidimensionnelle.	152
6.2.3	Cas des nanotubes de carbone métalliques : matrices de couleur.	154
6.2.4	Quelques préliminaires algébriques :	163
6.2.5	Une brève conclusion :	164
6.3	Transport inélastique cohérent :	165
6.3.1	Un exemple instructif : la chaîne unidimensionnelle.	165
6.3.2	Cas des nanotubes de carbone métalliques :	177
6.3.3	Caractéristiques I-V :	185
6.4	Conclusion :	186
7	Conclusion :	187
8	Appendices.	189
8.1	Méthode de décimation : groupe de renormalisation dans l'espace réel.	189
8.1.1	Calcul de la fonction de Green non diagonale : énoncé du problème.	189
8.1.2	Algorithme de décimation d'ordre N :	190
8.1.3	Self-énergies des électrodes :	193
8.2	Formulation du transport en régime cohérent :	197
8.2.1	Problème de diffusion :	198
8.2.2	Courant quantique :	200
8.2.3	Formule de Fisher et Lee - Conductance de Landauer :	202
8.3	Transport inélastique cohérent dans l'espace de Fock.	203
8.3.1	Coefficients de transmission-réflexion inélastiques :	203
8.3.2	Courant I-V :	205
9	Remerciements :	212
10	Publications :	213

Chapitre 1

Introduction :

I myself have come to suspect that all the important outstanding problems in physics are emergent in nature[...].

R.B. Laughlin.

1.1 Une brève présentation :

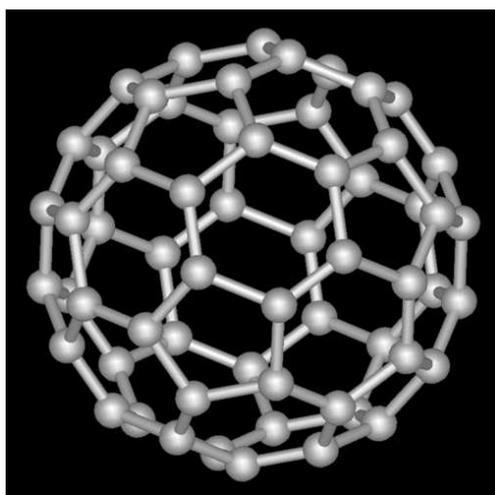


FIG. 1.1 – Molécule de fullerène C60. Adapté de la référence [1].

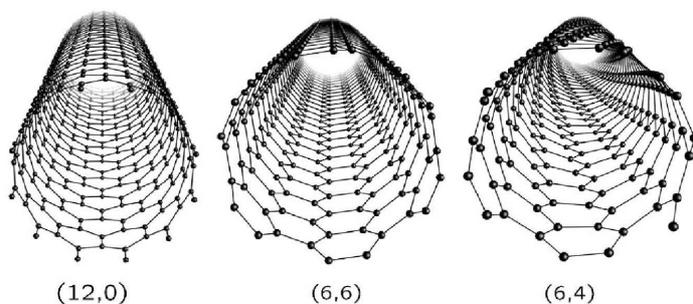


FIG. 1.2 – Nanotubes de carbones zigzag (12,0), armchair (6,6) et chiral (6,4). Adapté de la référence [2].

Certains objets, matériaux ou phénomènes présents dans la nature possèdent des propriétés particulières remarquables, dont l'étude nous procure satisfaction intellectuelle ainsi qu'apaisement de notre soif inextinguible de connaissance. L'intérêt pour de tels objets est d'autant plus vif que la découverte

de ces derniers a émergé sur le terreau d'une connaissance que l'on pensait acquise, balisée, sans surprises. De manière tout à fait étonnante, l'étude de ces derniers, loin de ne révéler que des détails accidentels, trouve une résonance dans des phénomènes plus génériques, une classe de phénomènes universels dont la nature se trouve éclairée et précisée. Ainsi en est-il des fullerènes(voir Fig.1.1), structures carbonées dont l'arrangement tridimensionnel des atomes de carbone le composant est analogue à celui d'un ballon de football. Un tel objet, inattendu, marque l'imaginaire collectif par son caractère esthétique(arrangement atomique unique) ainsi que par sa ressemblance avec un objet macroscopique adulé par nombre de représentants de l'espèce humaine¹. Si l'on ajoute à cette description, une liste de propriétés physiques et chimiques étonnantes ainsi que de potentielles applications industrielles et technologiques, un tel objet a les qualités requises pour se faire le vecteur de nos désirs(volonté de maîtrise de la nature), et réifier nos attentes, notre recherche effrénée de l'émerveillement. Lorsqu'un objet est par nature une image(la molécule de fullerène représente un ballon de football), il semble inévitable que ce dernier fasse l'objet d'un engouement collectif et draine la recherche à venir. Cette classe d'objets affublée du qualificatif d' "*objet anthropomorphique*"[3] (au sens élargi, qui possède des attributs de l'Homme et de son environnement immédiat) imprime à la recherche scientifique une direction marquée par son aspect social-historique[4]. En tant que phénomène collectif(pour être précis, le phénomène est restreint à la classe des spécialistes formant la communauté scientifique), l'étude des objets anthropomorphiques est soumise aux mêmes tendances que celles marquant la société dans son ensemble, c'est à dire que cette recherche vise à établir(instituer) un consensus et à répondre en plus des questions d'intérêt scientifique spécifique à un ensemble de questions orientées par une volonté politique globale. La molécule de fullerène est un exemple d'objet dont l'étude symbolise l'émergence des nanotechnologies, c'est à dire de techniques basées sur l'utilisation des propriétés(réelles ou fantasmées) des objets à l'échelle du nanomètre.

L'objectif de cette thèse est de s'intéresser à un autre objet anthropomorphique : le nanotube de carbone(voir Fig.1.2), objet pouvant être selon le point de vue considéré comme un fullerène étiré pour former une structure tubulaire quasi-unidimensionnelle, ou bien une feuille de graphène repliée sur elle-même pour former un cylindre de faible rapport d'aspect rayon sur longueur. Le nanotube de carbone possède tous les attributs d'un objet anthropomorphique : des propriétés géométriques(structurales) inattendues et esthétiques, une structure électronique et vibrationnelle marquée par le rôle clef de la chiralité(provenant des diverses manières d'enrouler une feuille de graphène sur un cylindre) ainsi qu'une diversité de propriétés physiques d'une grande richesse faisant appel à nombre de phénomènes propres à la matière condensée en basse dimensionnalité(liquide de Luttinger, supraconductivité, etc...[2]). L'objet est devenu le représentant des nanotechnologies, et a suscité un volume extraordinaire d'articles scientifiques, ainsi que de nombreuses attentes industrielles et technologiques(en tant que remplaçant potentiel du silicium en microélectronique). En 2005, le phénomène social était tel, qu'une boutade en vogue parmi les chercheurs spécialisés dans l'étude des nanotubes de carbone était de déclamer de manière provocante qu'une feuille

¹Personnellement, l'auteur de cette thèse eût préféré un objet semblable de forme ovale.

de graphène pouvait être pensée comme un nanotube de carbone déplié. De manière ironique(propre à l'histoire des sciences), trois années plus tard, la situation s'est inversée, et le "*pouvant être pensé comme*" s'est déplacé du nanotube de carbone vers le graphène, nouvel objet anthropomorphique, réifiant l'ensemble des potentialités nécessaires au développement des nouvelles technologies.

1.2 Les idées maîtresses de la thèse :

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les idées essentielles qui seront développées de manière concrète dans le manuscrit de thèse. La première idée est que **les nanotubes de carbones sont des systèmes quasi-unidimensionnels**. Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, les nanotubes de carbone sont des structures tubulaires formées d'atomes de carbone, obtenues en enroulant une feuille de graphène sur elle-même pour former un cylindre de rapport d'aspect(les nanotubes de carbone ont typiquement une circonférence de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre du micromètre). Si l'on gèle la position des atomes dans le cristal(approximation adiabatique, ou approximation de Born-Oppenheimer justifiée par la faible valeur du rapport entre masse de l'électron et masse du proton), on obtient une structure électronique caractérisée par une structure de sous-bandes(pour un tube parfait sans défauts). La fonction d'onde électronique(fonction d'onde de Bloch) est quantifiée dans la direction transverse du tube, et invariante par translation dans la direction longitudinal. L'onde de Bloch décrivant la structure de sous-bandes est donc entièrement spécifiée par un indice discret(nombre quantique transverse) ainsi que par une variable continue scalaire(vecteur d'onde longitudinal k). La structure électronique générée est intimement liée à la géométrie du tube, en particulier à la chiralité de ce dernier(correspondant à la manière d'enrouler la feuille de graphène sur elle-même pour générer le tube). On montre ainsi que statistiquement un tiers des nanotubes de carbone sont métalliques, les deux autres tiers étant semi-conducteurs(pour une dérivation esthétique de la structure de bandes à l'aide des générateurs infinitésimaux des transformations hélicoïdales, voir la référence[5]). Nous nous intéresserons plus particulièrement aux nanotubes métalliques. Pour ces derniers, deux sous-bandes se croisant linéairement au niveau de Fermi sont accessibles et sont responsables de propriétés de transport remarquables(transport balistique sur de grandes échelles à basse température)[2]. Le nanotube de carbone métallique est donc une réalisation d'un métal unidimensionnel, au voisinage du demi-remplissage(les restrictions concernant cette assertion seront développées par la suite). Lorsque l'on autorise(par la pensée) les atomes de carbone du réseau à vibrer autour de leur positions d'équilibre(approximation harmonique), on obtient la structure vibrationnelle des modes phonons. Cette dernière peut être déterminée de la même manière que la structure électronique, avec cependant quelques restrictions concernant l'applicabilité de l'approximation de repliement de zone : certains modes phonons sont frustrés, d'autres sont absents après repliement de la feuille de graphène sur elle-même(c'est le cas notamment des modes de torsion). La structure vibrationnelle des nanotubes de carbone est elle aussi très dépendante de la géométrie du tube(pour une

application des opérateurs de symétrie hélicoïdaux à la recherche de la structure vibrationnelle des nanotubes de carbone, voir la référence [6]). Les nanotubes de carbone sont donc caractérisés par une structure électronique et vibrationnelle en sous-bandes unidimensionnelle et pour laquelle de nombreuses dérivations analytiques sont possibles. Cette simplicité de la description du matériau cristallin, ainsi que l’aspect esthétique de sa structure en sous-bandes intimement relié aux symétries hélicoïdales du réseau, pourraient faire penser que les propriétés de transport de ces matériaux sont simples. Plusieurs phénomènes physiques essentiels limitent cependant ce point de vue et ont progressivement restreint l’ensemble des possibles pour les applications technologiques (tout en enrichissant et complexifiant pour notre plus grand plaisir la variété des phénomènes physiques observables).

Le premier phénomène limitant (qui constitue la deuxième idée essentielle de la thèse) est que **la phase de la fonction d’onde électronique en basse dimensionnalité est très sensible aux imperfections du réseaux cristallin, à la présence d’un champ externe, ainsi qu’à celle d’un environnement**. L’image simple d’une structure électronique et vibrationnelle gelées doit donc être modifiée pour inclure la présence de ces écarts au cas symétrique idéal. L’observable physique finale (la conductance électrique) obtenue à l’issue d’une expérience d’interférence (conséquence du caractère ondulatoire de l’électron) caractérisée par la module au carré d’une amplitude de probabilité de transmission d’un point à un autre, est en effet sensible à la phase de la fonction d’onde électronique. Une grande partie de la thèse consiste à étudier la présence de défauts (atomes d’azote ou de bore en substitution des atomes de carbone du réseau), d’un champ magnétique externe, ainsi que de collisions inélastiques dues à l’interaction entre électrons et phonons, sur les propriétés de transport des nanotubes de carbone. La conjonction entre cohérence quantique de la fonction d’onde électronique (la réponse est obtenue comme superposition cohérente de chemins de propagation et événements de collision) et le manque de symétrie d’un tube réel (défauts, présence d’un champ externe) induit une structure de bandes fortement modulée (ou détruite) par l’asymétrie ou l’interaction. On pourrait alors penser que si l’on rend la perturbation due à l’interaction aussi faible que possible, la vision initiale apportée par les structures électroniques et vibrationnelles reste la vision la plus pertinente, c’est à dire constitue la contribution dominante aux phénomènes physiques étudiés. Notons donc H_0 le hamiltonien du système cristallin parfait et $V(\alpha)$ la perturbation dépendant du paramètre α due à la présence de désordre (collisions élastiques sur les impuretés du réseau), ou à l’interaction électron-phonon (collisions inélastiques). La troisième idée essentielle de la thèse (et la deuxième limitation sérieuse à la vision du système parfait) est que **la limite thermodynamique est pathologique, et l’approximation adiabatique n’est plus valide en dimension un** (voir la référence [7]). Ainsi les limites ($\lim_{\alpha \rightarrow 0}$) et ($\lim_{L \rightarrow +\infty}$) ne commutent pas entre elles et la limite thermodynamique présente des discontinuités caractéristiques des transitions de phase (transition de phase quantique). Cette idée se retrouve dans l’étude d’échelle de la conductance en présence de désordre (même faible) où la fonction d’onde est localisée à la limite thermodynamique, ainsi que dans le rôle de l’interaction électron-phonon responsable de l’instabilité de Peierls et de l’anomalie de Kohn pour lesquelles une description de la physique en terme de particules

ou d'excitations basse énergie de type "électron libre" n'est plus valide. La physique macroscopique des nanotubes de carbone est donc dominée par des *phénomènes émergents* (phénomènes collectifs parfois associés à une transition de phase) pour lesquels la connaissance détaillée du hamiltonien microscopique n'est pas suffisante. Un système initialement symétrique et simple devient alors complexe : notre volonté de maîtriser la nature est limitée par la légère asymétrie de cette dernière...

1.3 Structure et présentation de la thèse :

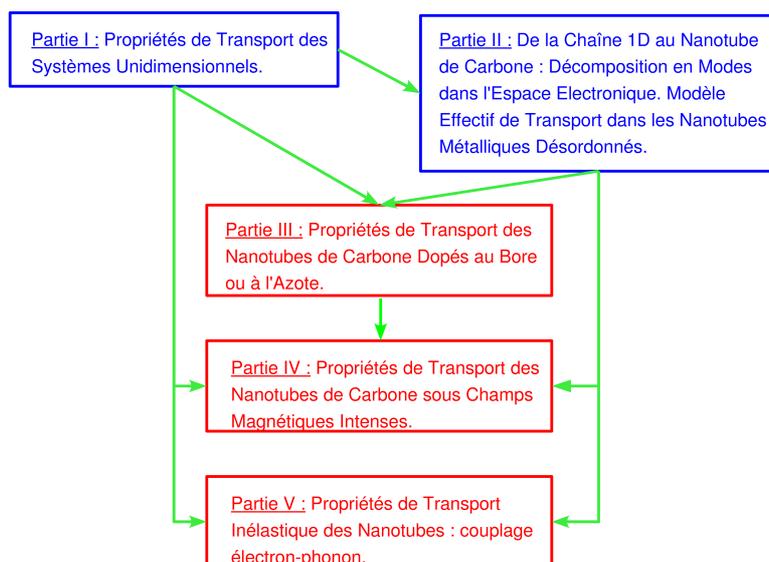


FIG. 1.3 – Structure et grille de lecture de la thèse.

Nous fournissons dans ce paragraphe une grille de lecture ainsi qu'un guide détaillé de la structure de la thèse. Nous avons choisi un mode de présentation basé sur les idées développées dans le paragraphe précédent (voir Fig.1.3). Nous commençons d'abord par développer les particularités du transport au sein des systèmes de basse dimensionnalité : la longue partie introductive (partie I) correspondante fournit des résultats analytiques ainsi que l'élucidation de concepts clef permettant d'aborder par la suite l'étude plus compliquée des nanotubes de carbone. La partie suivante (partie II) décrit la structure géométrique ainsi que la structure électronique des nanotubes de carbone. L'outil de la décomposition en mode est présenté, permettant de réduire la dimension du système en exploitant au maximum ses symétries : le problème de recherche de la structure électronique est donc ramené à celui de la décomposition du hamiltonien en sous-hamiltoniens stables et irréductibles correspondant à un nombre quantique transverse bien défini. Cette **approche réductionniste** permet d'obtenir un problème unidimensionnel équivalent pour lequel les résultats de la partie I sont applicables dans certaines limites et l'élaboration d'un modèle effectif de désordre possible. Les parties I et II sont représentées en bleu sur le schéma de la figure Fig.1.3. Le corps de la thèse (correspondant au travail de recherche mené lors de la thèse) est développé dans les parties III, IV et V, représentées en rouge sur le schéma de la figure Fig.1.3. Contrairement aux parties précédentes,

l'approche développée est une **approche émergente**, où l'on recherche les lois d'échelles caractéristiques du transport, lorsque la longueur L du nanotube est augmentée. D'une certaine manière, ces deux approches sont incompatibles, car soumises à la transition de phase correspondant au passage entre la mécanique quantique (échelle microscopique) et la mécanique classique (échelle macroscopique) [7].

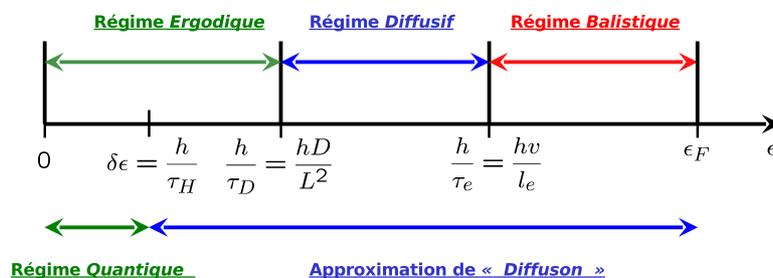


FIG. 1.4 – Echelles de transport caractéristiques. Adapté de la référence [8].

On représente figure Fig.1.4 les différents régimes de transport émergents en fonction d'une échelle typique d'énergie ou de temps (pour un système contacté entre deux électrodes, il s'agit de la longueur). La frontière (floue) entre régimes est caractérisée par des échelles d'énergies associées à un mécanisme caractéristique de diffusion : par exemple, à un mécanisme de collision élastique sur les défauts cristallins est associé un temps de collision élastique. Nous développons dans la partie III un modèle hamiltonien effectif précis permettant de rendre compte des propriétés d'échelle de la conductance au sein les nanotubes métalliques dopés au bore et à l'azote. L'interprétation des résultats numériques dérivés dans cette partie peut se faire partiellement à l'aide des résultats de la partie II. La limite de localisation forte cependant est en dehors de tout traitement perturbatif et caractérisée par un comportement universel et exponentiel de la conductance. L'approche numérique développée permet de sonder la dynamique de la transition vers la localisation en extrayant une information sur la distribution statistique du facteur de transmission ainsi que la dépendance de la longueur de localisation en fonction de l'énergie et des paramètres du système (rayon du tube, taux de dopage). On développe dans la partie IV, les conséquences observables de l'application d'un champ magnétique uniforme et statistique. L'apparition d'oscillations Aharonov-Bohm en champ parallèle et le développement de bandes d'énergie de Landau en champ orthogonal sont les conséquences directes de la sensibilité de la phase électronique à l'application de ce champ (et de la modulation de la structure de bandes associée). Enfin, nous explorons dans la partie V les propriétés de transport des nanotubes de carbone en présence d'interaction électron-phonon optique (mécanisme inélastique activé lorsque la fenêtre de tension de polarisation a franchi un seuil minimal). L'ensemble de cette étude est effectuée en régime cohérent, *c.a.d* la longueur de cohérence de phase est plus grande que la longueur du tube et autre échelles caractéristiques du transport.

Chapitre 2

Propriétés de Transport au sein des Systèmes Unidimensionnels :

*Je suis seul sur l'océan et je monte à une échelle toute droite sur
les flots.*

Jules Supervielle.

2.1 Introduction :

Nous nous intéressons dans cette partie introductive à quelques propriétés électroniques des systèmes unidimensionnels. L'objectif des thématiques développées est de mettre en lumière les phénomènes clef nécessaires à l'étude du transport au sein des systèmes de basse dimensionnalité. Nous commencerons notre exposé par l'étude détaillée de la chaîne $1D$ avec un atome par maille. Les propriétés spectrales de ce système seront présentées ainsi que les propriétés de transport cohérent en résultant. Une attention particulière sera portée à l'étude du facteur de transmission en régime de transport Fabry-Pérot, étude mettant en lumière le caractère ondulatoire de l'électron à travers une expérience d'interférences. Par la suite, nous rechercherons l'influence d'un désordre homogène et inhomogène sur les propriétés de transport. Le libre parcours moyen élastique sera calculé analytiquement à partir du développement en perturbations de la fonction de Green moyennée sur le désordre. La question délicate de la limite thermodynamique (longueur du système devenant infinie) sera abordée, avec une brève présentation du phénomène de localisation d'Anderson. Le calcul explicite du coefficient de Lyapunov et de la longueur de localisation sera mené, et les conséquences sur le transport électronique illustrées par les lois d'échelle de la conductance. Pour terminer, la présence de collisions inélastiques associées à un mécanisme de décohérence sera pris en compte de manière phénoménologique. Une équation de transport correspondant à un mécanisme de diffusions multiples sera dérivée et résolue numériquement dans un cas simple.

Nous reprendrons tout au long de l'exposé, des idées empruntées à la littérature scientifique existant sur le sujet. Nous ne cherchons pas à pourvoir une vision exhaustive de cette dernière, le cadre restreint de ce bref chapitre ne pouvant suffire, mais souhaitons redériver les résultats physiques essen-

tiels, ainsi que les concepts nécessaires à l'élaboration d'un cadre interprétatif. Nous montrerons plus loin, que dans une certaine limite, ces résultats sont communs à la classe des matériaux quasi-unidimensionnels, les limitations provenant de la définition ambiguë de la dimensionnalité, laquelle est une question d'échelle de transport (échelle de temps, d'énergie, ou de longueur).

2.2 Chaîne 1D à un atome par maille :

Nous développons dans cette section, les propriétés de transport du système le plus simple auquel l'on puisse penser : la chaîne 1D parfaite (sans désordre) à un atome par maille. Si la dérivation des structures de bande électronique et vibrationnelle constitue un exercice élémentaire d'introduction à la physique du solide [9], la description des propriétés de transport d'un tel système est quant à elle nettement moins intuitive. La difficulté provient de ce qu'une expérience de transport est effectuée sur un système fini, contacté à des électrodes. L'invariance par translation est donc rompue et ce faisant, en plus des états propagatifs (ondes de Bloch), apparaissent dans le spectre électronique des états évanescents associés à la taille finie du système. La description d'une expérience de transport nécessite donc de nouveaux outils permettent de sonder ces effets de bord, outils basés sur l'emploi des fonctions de Green que nous décrirons tout le long de cette section. Une introduction didactique à l'emploi des fonctions de Green pour l'étude du transport électronique peut être trouvée dans la revue de Pastawski et Medina [10].

2.2.1 Chaîne finie à N atomes :

Nous considérons une chaîne 1D finie à un atome par maille caractérisée par un paramètre de maille noté a , et contenant N atomes numérotés à l'aide de l'indice $i \in [1, N]$. Nous nous plaçons par la suite dans l'approximation des liaisons fortes, où à chaque site i on associe une orbitale localisée notée $|i\rangle$, de type orbitale de Wannier. Le couplage sera limité aux plus proches voisins avec recouvrement orthogonal, l'intégrale de saut étant notée $t < 0$. Par la suite, les grandeurs homogènes à une énergie seront exprimées en unité de l'intégrale de saut. Nous supposons la chaîne parfaite avec des termes de sites tous identiques (absence de désordre), pris comme référence des énergies.

Nous adoptons par la suite des conditions aux limites dures pour lesquelles l'atome numéro 1 (N) en extrémité de chaîne est couplé à un seul premier voisin, *c.a.d* l'atome numéro 2 ($N - 1$). Avec cette convention, le hamiltonien de la chaîne s'écrit :

$$H^{(N)} = t \sum_{\langle ij \rangle} |i\rangle \langle j|$$

Nous cherchons à exprimer les composantes de la résolvante $G(E) = \{E\mathbb{I} - H^{(N)}\}^{-1}$ (pour une liste des propriétés analytiques de la résolvante du hamiltonien et de son emploi, voir [11]) dans le sous-espace engendré par $\{|1\rangle, |N\rangle\}$. Pour ce faire, nous dériverons quelques propriétés algébriques propres au fait que le hamiltonien électronique est tridiagonal.

Déterminant spectral :

On s'intéresse aux propriétés du déterminant spectral défini comme :

$$A^{(N)}(E) = \det\{E\mathbb{I} - H^{(N)}\}$$

Toutes les composantes de la résolvante s'expriment en fonction de ce déterminant.

On montre en développant le déterminant spectral que ce dernier vérifie une relation de récurrence simple :

$$A^{(N)}(E) = \begin{cases} EA^{(N-1)}(E) - t^2 A^{(N-2)}(E) & \forall N > 3 \\ E^2 - t^2 & \text{si } N = 2 \\ E & \text{si } N = 1 \end{cases}$$

On exprime simplement la solution générale de cette équation en se plaçant dans le domaine en énergie à l'intérieur de la bande (là où la densité d'états propagatifs est non nulle), pour lequel $|E| < 2|t|$:

$$\begin{aligned} \cos \phi(E) &= E/2t \\ \sin \phi(E) &= \sqrt{1 - (E/2t)^2} \end{aligned}$$

où la phase $\phi(E) \in]-\pi, \pi[$ est égale à $2 \arctan [\sqrt{1 - (E/2t)^2}/(1 + E/2t)]$.

On trouve alors une expression analytique compacte pour le déterminant spectral, pour toute valeur de $N \geq 1$:

$$A^{(N)}(E) = t^N \frac{\sin [(N+1)\phi(E)]}{\sin \phi(E)} \quad (2.1)$$

Propriétés de la comatrice :

Il est aisé de monter que pour un hamiltonien tridiagonal, la comatrice s'exprime entièrement en fonction du déterminant spectral. Les composantes de la résolvante peuvent alors s'écrire comme :

$$\begin{aligned} G_{11}(E) &= G_{NN}(E) = A^{(N-1)}(E)/A^{(N)}(E) \\ G_{1N}(E) &= G_{N1}(E) = (-t)^{N-1}/A^{(N)}(E) \end{aligned}$$

soit en fonction de la phase $\phi(E)$:

$$\begin{aligned} G_{11}(E) &= \frac{1}{t} \frac{\sin [N\phi(E)]}{\sin [(N+1)\phi(E)]} \\ G_{1N}(E) &= \frac{(-1)^{N-1}}{t} \frac{\sin \phi(E)}{\sin [(N+1)\phi(E)]} \end{aligned}$$

Nous montrons par la suite que ces composantes (diagonale et non diagonale) de la résolvante permettent de déterminer l'ensemble des propriétés spectrales et des propriétés de transport des chaînes 1D. On remarque de plus que la résolvante est à valeur dans \mathbb{R} (le hamiltonien électronique de la chaîne est hermitien). La résolvante a de plus des pôles sur l'axe réel associés aux états liés (états propres) de la cavité à N atomes.

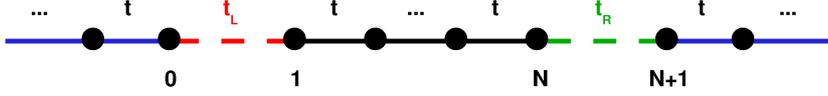


FIG. 2.1 – Chaîne 1D à N atomes contactée à deux électrodes. L' intégrale de saut au contact gauche(droit) est donné par $t_L(t_R)$.

2.2.2 Chaîne finie à N atomes connectée à deux électrodes :

Nous contactons maintenant la chaîne précédente à gauche(droite) à une chaîne semi-infinie 1D de même nature jouant le rôle de réservoir parfait et permettant l'injection de courant dans une expérience de transport(Fig.2.1). On note $t_L(t_R) = \alpha_L(\alpha_R)t$ les termes de saut à l'interface entre le site 0(N) et 1($N+1$). Ce système est alors l'analogie d'un résonateur électronique Fabry-Pérot, où la résistance de contact est modulée par les termes de saut aux interfaces. Un contact parfait sera obtenu pour $\alpha_L = \alpha_R = 1$. Par la suite, on cherche à résoudre le problème de diffusion d'une onde électronique à travers la région contenant N sites(voir aussi les Appendices). Pour ce faire, on se propose de résoudre analytiquement les composantes de la fonction de Green retardée du système total. Ceci nécessitera d'introduire le concept de fonction de Green de surface ainsi que de self énergies des électrodes. L'équation de Dyson du système complet sera ensuite résolue lorsque le couplage de la chaîne finie aux électrodes sera branché adiabatiquement.

Fonction de Green de surface et self energie des électrodes :

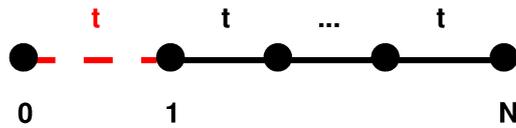


FIG. 2.2 – Chaîne 1D à N atomes isolée. On ajoute un site indexé 0 à gauche du site numéro 1. La limite d'une électrode gauche semi-infinie est prise pour $N \rightarrow +\infty$.

Nous nous intéressons à l'électrode de droite isolée, le traitement pour l'électrode de gauche étant symétrique. Pour cela, nous partirons du cas précédent de la chaîne isolée à N atomes puis passerons à la fin à la limite thermodynamique $N \rightarrow +\infty$ (Fig.2.2). Nous commençons par ajouter fictivement un site numéroté 0 à gauche du site 1, non couplé à ce dernier et d'énergie de site nulle. Le hamiltonien obtenu est le hamiltonien non perturbé et est noté $H_0^{(N)} = 0|0\rangle\langle 0| + H^{(N)}$. La résolvante non perturbée $G^{(N)}(E)$ ne couple pas le site ajouté au reste de la chaîne. On branche alors adiabatiquement un potentiel de contact entre le site 0 et le site 1 noté $V = t\{|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|\}$. La résolvante du nouvel hamiltonien

$H^{(N+1)} = H_0^{(N)} + V$ est alors solution de l'équation de Dyson $G^{(N+1)}(E) = G^{(N)}(E) + G^{(N)}(E)V G^{(N+1)}(E)$. On ne s'intéresse pour l'instant qu'à la composante diagonale sur le site 0. Après projection de l'équation de Dyson, on obtient le système d'équations fermé suivant :

$$\begin{aligned} G_{00}^{(N+1)}(E) &= \frac{1}{E} + tG_{00}^{(N)}(E)G_{10}^{(N+1)}(E) \\ G_{10}^{(N+1)}(E) &= tG_{11}^{(N)}(E)G_{00}^{(N+1)}(E) \end{aligned}$$

On exprime alors facilement la composante diagonale de la résolvante sous forme d'une relation de récurrence :

$$G_{00}^{(N+1)}(E) = \frac{1}{E - t^2 G_{11}^{(N)}(E)}$$

Dans la limite thermodynamique $N \rightarrow +\infty$, les résolvantes $G_{00}^{(N+1)}(E)$ et $G_{11}^{(N)}(E)$ convergent vers la fonction de Green de surface notée $G_S(E)$ et vérifiant l'équation de Dyson suivante :

$$G_S(E) = \frac{1}{E - t^2 G_S(E)}$$

Les solutions générales de cette équation sont à valeur dans \mathbb{C} bien que le hamiltonien soit strictement réel. Ceci vient du passage à limite (passage du discret au continuum non analytique) qui introduit un temps de vie dans les électrodes. L'analogie de ce passage à la limite est donné par l'exemple élémentaire de la chaîne de Feynman (voir [12]) où une série finie d'oscillateurs LC donne un gain réel alors qu'une série semi-infinie donne une partie imaginaire (dissipation). La fonction de Green de surface présente alors une coupure sur l'axe réel. La fonction de Green de surface retardée $G_S^{(R)}(E)$ sera par définition obtenue en prenant la limite $\lim_{\eta \rightarrow 0^+} E + i\eta$, c'est à dire en imposant une partie imaginaire négative à $G_S^{(R)}(E)$. Clairement, sur cet exemple, les limites $\lim_{\eta \rightarrow 0^+}$ et $\lim_{N \rightarrow +\infty}$ ne commutent pas, et une détermination correcte de la fonction de Green de surface est obtenue en prenant l'ordre des limites suivant : $\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow +\infty}$.

On introduit la notion de self énergie d'électrode retardée. Par définition :

$$\Sigma_R^{(R)}(E) = t^2 G_S^{(R)}(E)$$

est la self énergie retardée de l'électrode de droite. Ce terme renormalise l'énergie du site extrême de droite de la chaîne 1D lorsque l'on connecte ce dernier à une électrode parfaite (chaîne semi-infinie). La partie réelle de cette self énergie correspond à un décalage global des énergies alors que la partie imaginaire donne le temps de vie d'un électron au bord du système. En résolvant l'équation de Dyson, on obtient une expression analytique de la self énergie et de la fonction de Green de surface pour un domaine compris à l'intérieur de la bande $|E| < 2|t|$:

$$\begin{aligned}\Sigma^{(R)}(E) &= te^{-i\phi(E)} \\ G_S^{(R)}(E) &= (1/t)e^{-i\phi(E)}\end{aligned}$$

En dehors de la bande, la partie imaginaire de la self énergie est nulle.

Fonction de Green retardée du système contacté :

Nous nous intéressons maintenant à la chaîne 1D à N atomes contactée à deux électrodes. On note $H^{(0)}$ le hamiltonien correspondant à l'ensemble électrode droite, électrode gauche et chaîne 1D à N atomes isolés. On ajoute un terme de couplage sous forme d'un potentiel $V = t_L\{|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|\} + t_R\{|N\rangle\langle N+1| + |N+1\rangle\langle N|\}$. On note $G^{(0)}$ la fonction de Green retardée non perturbée déterminée dans les parties précédentes. Par la suite on sous-entendra que les fonctions de Green sont retardées et sont fonction de l'énergie E . On se place implicitement dans le domaine à l'intérieur de la bande et on projette l'équation de Dyson sur la base des orbitales localisée, pour obtenir un système fermé d'équations :

$$\begin{aligned}G_{0,N+1} &= G_S t_L G_{1,N+1} \\ G_{1,N+1} &= G_{11}^{(0)} t_L G_{0,N+1} + G_{1N}^{(0)} t_R G_{N+1,N+1} \\ G_{N,N+1} &= G_{N1}^{(0)} t_L G_{0,N+1} + G_{NN}^{(0)} t_R G_{N+1,N+1} \\ G_{N+1,N+1} &= G_S + G_S t_R G_{N,N+1}\end{aligned}$$

L'expression de la composante non diagonale $G_{0,N+1}$ s'écrit alors :

$$\frac{G_S t_L G_{1N}^{(0)} t_R G_S}{1 - G_S t_L \{G_{11}^{(0)} + G_{1N}^{(0)} t_R G_S t_R \frac{1}{1 - G_{NN}^{(0)} t_R G_S t_R} G_{N1}^{(0)}\} t_L} \frac{1}{1 - t_R G_{NN}^{(0)} t_R G_S}$$

Seule cette composante sera utile pour le calcul de la conductance de Landauer (voir Appendices). Les composantes de la résolvante $G_{1N}^{(0)}$, $G_{N1}^{(0)}$ et $G_{NN}^{(0)}$ ainsi que la fonction de Green de surface des électrodes sont connues et s'expriment en fonction de la phase $\phi(E)$. On peut alors réécrire l'expression de la composante non diagonale de la fonction de Green retardée $G_{0,N+1}[\phi(E)]$ pour la chaîne 1D contactée, sous une forme compacte :

$$\frac{(-1)^{N-1}}{t} \frac{\alpha_L \alpha_R e^{-i2\phi(E)} \frac{\sin \phi(E)}{\sin [(N+1)\phi(E)]}}{1 - (\alpha_L^2 + \alpha_R^2) e^{-i\phi(E)} \frac{\sin [N\phi(E)]}{\sin [(N+1)\phi(E)]} + \alpha_L^2 \alpha_R^2 e^{-i2\phi(E)} \frac{\sin^2 [N\phi(E)] - \sin^2 (\phi(E))}{\sin^2 [(N+1)\phi(E)]}}$$

Le cas limite $\alpha_L = \alpha_R = 1$ de la chaîne infinie restaure l'invariance par translation du système et donne pour la fonction de Green :

$$G_{0,N+1}(E) = -i \frac{\tau(E)}{\hbar} e^{-i(N+1)\phi(E)}$$

Où $\tau(E)$ est le temps de vie au bord du système donné par $-\text{Im}\Sigma(E) = \frac{\hbar}{2\tau(E)}$. Ce dernier est relié à la densité d'état en énergie par unité de longueur $\rho_{1D}(E) = \frac{\tau(E)}{2\pi\hbar a}$.



FIG. 2.3 – Représentation de la fonction de Green non diagonale $G_{0N+1}(E)$ pour une chaîne 1D à N atomes connectée à deux électrodes non parfaites. A l'ordre non nul le plus bas (ordre 2), la fonction de Green correspond à une transmission directe de la gauche vers la droite à travers la cavité.

Interprétation de la fonction de Green retardée du système contacté :

On interprète la fonction de Green non diagonale précédemment calculée comme une amplitude de probabilité pour l'électron de se propager du site 0 au site $N + 1$. Un développement en série de la fonction de Green permet d'associer à chaque ordre de perturbation un diagramme correspondant à un processus de réflexions multiples dans la cavité, analogue à un phénomène de résonance Fabry-Pérot en optique. Formellement, la fonction de Green non diagonale peut être écrite comme une somme sur tous les chemins, des amplitudes de probabilité correspondant aux processus de propagation connectant l'électrode gauche à l'électrode droite. Le facteur de transmission sera quant à lui proportionnel au module au carré de cette amplitude de probabilité : il représentera donc l'interférence de tous ces chemins, de manière analogue à une intensité en optique (pour le développement de cette analogie entre les phénomènes de transport électronique et d'interférences en optique, voir la référence [8]).

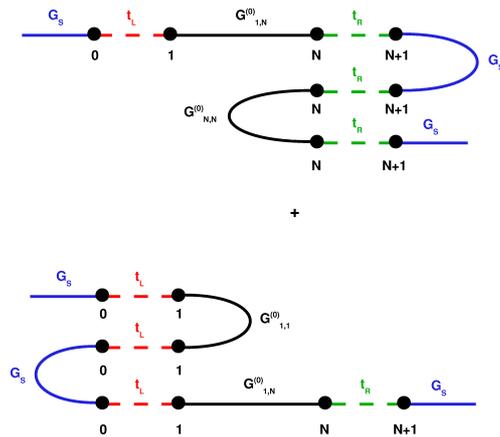


FIG. 2.4 – Représentation de la fonction de Green non diagonale $G_{0N+1}(E)$ pour une chaîne 1D à N atomes connectée à deux électrodes non parfaites. A l'ordre 4, la fonction de Green correspond à une transmission directe de la gauche vers la droite à travers la cavité suivie (précédée) de deux réflexions à l'interface droite (gauche).

Nous représentons Fig.2.3 le premier terme non nul du développement en perturbation de la fonction de Green non diagonale. Ce terme d'ordre deux en $\alpha_L(\alpha_R)$ correspond à une transmission directe de l'électrode de gauche vers l'électrode de droite à travers la cavité. Le second terme non nul d'ordre

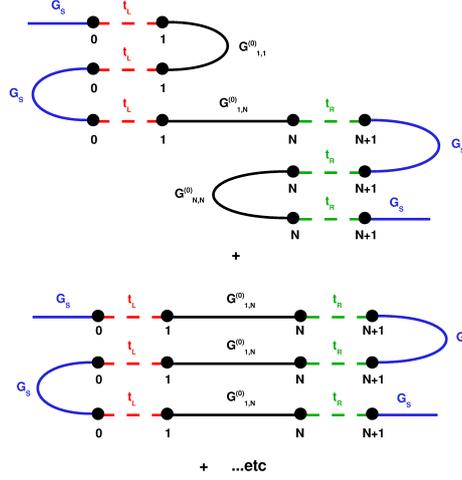


FIG. 2.5 – Représentation de la fonction de Green non diagonale $G_{0N+1}(E)$ pour une chaîne 1D à N atomes connectée à deux électrodes non parfaites. (b) : A l'ordre 6, deux types de diagrammes émergent. Un type résonant où la fonction de Green comporte un aller retour dans la cavité et un type non résonant pour lequel il n'y a qu'une seule transmission dans la cavité.

quatre est représenté Fig.2.4. Il consiste en une transmission directe à travers la cavité suivie (précédée) d'un terme de réflexion à l'interface droite (gauche). Le terme d'ordre six présente des particularités plus intéressantes (Fig.2.5). Certains diagrammes ne présentent, comme pour dans l'ordre précédent, qu'une seule transmission de la gauche vers la droite avec une série de réflexions aux interfaces. Ces diagrammes seront qualifiés de "non résonants". Le dernier diagramme quant à lui, présente un aller-retour à travers la cavité. Ce diagramme responsable du caractère résonant de la cavité sera donc qualifié de "diagramme résonant". Cette classe de diagrammes bouclés détermine les points k particuliers où une condition d'accord de phase est réalisée et où la transmission est maximale (résonance Fabry-Pérot).

Conductance de Landauer pour la chaîne 1D :

La conductance de Landauer \mathcal{G} s'exprime en unité du quantum de conductance $\mathcal{G}_0 = 2e^2/h$ à l'aide du facteur de transmission en énergie $T(E)$ (voir référence [13]). Ce dernier est obtenu en fonction de la fonction de Green non diagonale retardée $G_{0,N+1}^{(R)}(E)$ et des parties imaginaires des self énergies de contact $\Gamma_0(E) = \Gamma_{N+1}(E) = -2\text{Im}\{\Sigma^{(R)}(E)\} = \frac{\hbar}{\tau(E)}$ (pour une dérivation de la formule suivante, voir Appendices ou bien consulter l'article séminal [14]) :

$$T(E) = \frac{\mathcal{G}}{\mathcal{G}_0}(E) = \Gamma_0(E)\Gamma_{N+1}(E)|G_{0,N+1}^{(R)}(E)|^2$$

Dans le cas de la chaîne 1D contactée à deux électrodes en régime Fabry-Pérot, nous trouvons une expression analytique du facteur de transmission. A l'extérieur de la bande $|E| > 2|t|$, la transmission est nulle car la self énergie des électrodes est purement réelle (pas d'état propagatif en dehors de la bande). A l'intérieur de la bande $|E| < 2|t|$, le facteur de transmission est donnée par :

Chaîne 1D avec contacts symétriques. $t_L=t_R=1.3$

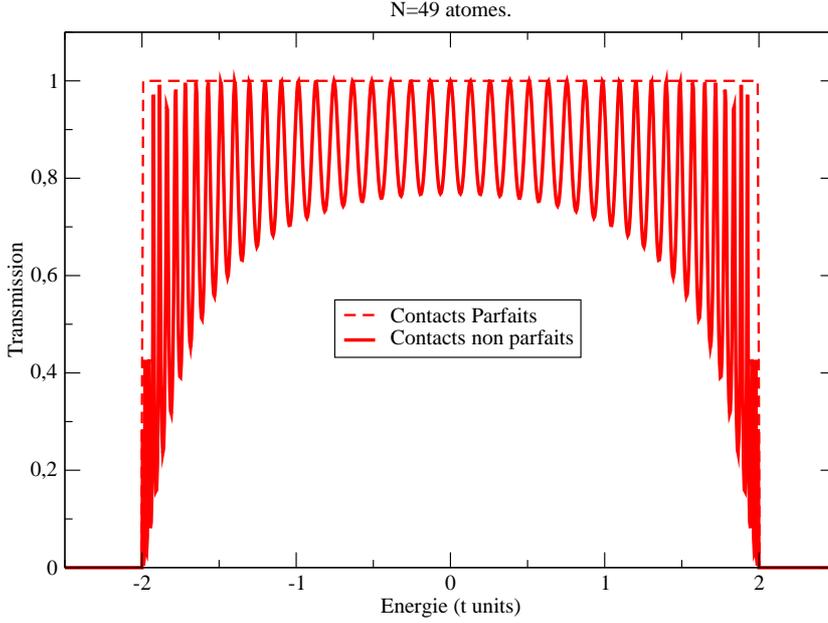


FIG. 2.6 – Représentation du facteur de transmission à travers une chaîne 1D à $N = 49$ atomes connectée à deux électrodes. En pointillés, la transmission d’une chaîne parfaitement contactée ($\alpha_L = \alpha_R = 1$) vaut 1 à l’intérieur de la bande et 0 à l’extérieur. En gras, la même courbe est représentée dans le cas d’un contact non parfait $\alpha_L = \alpha_R = 1.3$. On observe des oscillations avec résonance lorsque les interférences sont constructives.

$$T(E) = \left| \frac{2\alpha_L\alpha_R \frac{\sin^2[\phi(E)]}{\sin[(N+1)\phi(E)]}}{1 - (\alpha_L^2 + \alpha_R^2)e^{-i\phi(E)} \frac{\sin[N\phi(E)]}{\sin[(N+1)\phi(E)]} + \alpha_L^2\alpha_R^2 e^{-i2\phi(E)} \frac{\sin^2[N\phi(E)] - \sin^2[\phi(E)]}{\sin^2[(N+1)\phi(E)]}} \right|^2 \quad (2.2)$$

Le cas limite des contacts parfaits $\alpha_L = \alpha_R = 1$ redonne bien une transmission unité partout dans la bande (Fig.2.6 courbe pointillée). Ceci vient du fait que le facteur proportionnel à $\tau(E)$ dans l’expression de la fonction de Green se simplifie avec l’expression des termes de contact $\Gamma_L(E), \Gamma_R(E)$ proportionnels à $\frac{1}{\tau(E)}$. Ceci est relié au caractère particulier des systèmes unidimensionnels pour lesquels la densité d’états en énergie (DoS) est inversement proportionnelle à la vitesse de groupe électronique.

Lorsque les contacts ne sont plus parfaits, le facteur de transmission est une fonction oscillante correspondant à la figure d’interférences de toutes les trajectoires partant de l’électrode de gauche, se propageant dans la cavité et aboutissant à l’électrode de droite (Fig.2.6 courbe en gras). On note $L = (N + 1)a$ la longueur de la cavité Fabry-Pérot. Un maximum de transmission (résonance) est atteint chaque fois que les interférences entre ondes électroniques sont constructives. A une bonne approximation, la distance entre le maxima d’ordre p et celui d’ordre $p + 1$ est donnée par la condition d’accord de phase :

$$k_{p+1} - k_p = \pi/L$$

La mesure de la période d'oscillation permet donc de déterminer la longueur de la cavité. Nous remarquons de plus que le contraste des interférences est modulé par les termes de contacts : une résistance de contact plus forte correspondant à un meilleur contraste.

2.3 Influence du désordre dans un système unidimensionnel :

2.3.1 Modèles de désordre :

Nous considérons dans cette partie le même système que précédemment, constitué d'une chaîne $1D$ à N atomes. On suppose que la présence d'un désordre statique le long de la chaîne est décrit par un potentiel aléatoire se superposant au potentiel périodique de la chaîne parfaite. Nous supposons que toutes les configurations de désordre sont équiprobables, cette hypothèse étant équivalente à une hypothèse microcanonique de mécanique statistique. Dans un dispositif expérimental donné, le poids relatif donné à chaque configuration de désordre devrait être fonction du procédé de fabrication du dispositif. Les conclusions que nous porterons sur les observables de transport devront donc être comprises comme une moyenne d'ensemble faite sur toutes les configurations de désordre existantes (pour les subtilités associées à la moyenne d'ensemble lors du passage à la limite thermodynamique, voir la partie suivante). Nous nous intéresserons aux désordres homogènes et inhomogènes et résoudrons le problème combinatoire associé à la recherche de la distribution de probabilité du potentiel de désordre (considéré comme une fonctionnelle aléatoire). Une fois cette distribution caractérisée, l'étude diagrammatique de la fonction de Green moyennée sur le désordre sera présentée, étude permettant d'extraire un taux moyen de collision élastique ainsi qu'un libre parcours moyen élastique. Pour terminer, la localisation d'Anderson sera abordée à partir des lois d'échelles de la conductance, ainsi que par l'extraction du coefficient de Lyapunov et de la longueur de localisation du système (les propriétés de transport des systèmes unidimensionnels sont dérivées de manière extensive dans la thèse de Christophe Texier [15]).

Désordre chimique inhomogène :

Nous considérons le cas d'un désordre chimique (modèle utilisé pour la première fois par Edwards [16]), pour lequel N_I impuretés identiques sont substituées aléatoirement aux atomes de la chaîne initiale. Ce désordre est caractérisé par l'intensité du dopage $n_I = \frac{N_I}{N}$ (grandeur comprise entre 0 et 1) ainsi que par le potentiel diagonal v_{i-i_α} induit par chaque impureté labellée $\alpha \in [1, N_I]$ sur le site numéro $i \in [1, N]$. Le potentiel de désordre pour une configuration donnée s'écrira donc comme un potentiel diagonal :

$$V = \sum_{i=1}^N V_i |i\rangle \langle i|$$

$$V_i = \sum_{\alpha=1}^{N_I} v_{i-i_\alpha}$$

Ce type de désordre est inhomogène, c'est à dire caractérisé par une contrainte dépendante de la longueur du tube. En effet, le dopage étant fixé, le nombre total d'impuretés à placer dans le tube de longueur $L = Na$ est donné par $N_I = n_I N$. Ceci a pour effet d'introduire une échelle de longueur caractéristique supplémentaire donnée par la distance moyenne entre impuretés $l_I = \frac{L}{N_I}$. Dans ce modèle, la variable V_i est une variable aléatoire caractérisée par une distribution de probabilité $p(V_i)$ ainsi que par la distribution jointe $p(V_i, V_j)$ donnant la probabilité d'obtenir une énergie de site V_i au site numéro i et une énergie de site V_j au site numéro j . L'étude statistique complète du potentiel aléatoire nécessiterait des informations sur la distribution jointe de rang quelconque. Nous supposons une limite de faible dopage avec une intensité du potentiel faible, permettant de ne considérer que les deux premières distributions jointes :

$$p(V_i) = \langle \delta[V_i - \sum_{\alpha=1}^{N_I} v_{i-i_\alpha}] \rangle_{\{i_\alpha\}}$$

$$p(V_i, V_j) = \langle \delta[V_i - \sum_{\alpha=1}^{N_I} v_{i-i_\alpha}] \delta[V_j - \sum_{\alpha=1}^{N_I} v_{j-i_\alpha}] \rangle_{\{i_\alpha\}}$$

où les moyennes d'ensemble s'écrivent avec l'hypothèse d'équiprobabilité :

$$\langle \dots \rangle_{\{i_\alpha\}} = \frac{1}{C_N^{N_I}} \sum_{i_1, \dots, i_{N_I}} \dots$$

Le facteur combinatoire $C_N^{N_I} = \frac{N!}{N_I!(N-N_I)!}$ donne le nombre total de configurations d'impuretés non équivalentes et la somme est prise sur l'ensemble des positions d'impuretés non équivalentes respectant la contrainte de dopage fixe. En développant les fonctions de Dirac, on peut exprimer les distributions recherchées sous la forme :

$$p(V_i) = \int \frac{du}{2\pi} e^{iuV_i} \langle e^{-iu \sum_{\alpha=1}^{N_I} v_{i-i_\alpha}} \rangle_{\{i_\alpha\}}$$

$$p(V_i, V_j) = \int \frac{du}{2\pi} \frac{dw}{2\pi} e^{i(uV_i + wV_j)} \langle e^{-i \sum_{\alpha=1}^{N_I} \{uv_{i-i_\alpha} + wv_{j-i_\alpha}\}} \rangle_{\{i_\alpha\}}$$

En général, les moyennes d'ensembles ne sont pas calculables explicitement car non factorisables, *c.a.d* l'ajout ou non d'une impureté supplémentaire dépend de manière cruciale de la position de toutes les impuretés déjà présentes ainsi que de l'espace disponible restant sur le réseau. Nous nous plaçons par la suite dans le cas plus simple d'un potentiel d'impureté courte portée pour lequel $v_{i-i_\alpha} = v \delta_{i, i_\alpha}$. Le problème du calcul des moyennes d'ensemble devient alors équivalent à un problème de dénombrement pour lequel il est aisé de montrer que :

$$\langle e^{-iu \sum_{\alpha=1}^{N_I} v_{i-i_\alpha}} \rangle_{\{i_\alpha\}} = n_I e^{-iuv} + 1 - n_I$$

$$\langle e^{-i \sum_{\alpha=1}^{N_I} \{uv_{i-i_\alpha} + wv_{j-i_\alpha}\}} \rangle_{\{i_\alpha\}} = n_I \frac{N_I - 1}{N - 1} e^{-iv(u+w)} + n_I \frac{N - N_I}{N - 1} \{e^{-iuv} + e^{-iww}\}$$

$$+ (1 - n_I) \frac{N - N_I - 1}{N - 1}$$

On obtient alors des distributions de probabilités discrètes :

$$\begin{aligned}
p(V_i) &= n_I \delta[V_i - v] + (1 - n_I) \delta[V_i] \\
p(V_i, V_j) &= n_I \frac{N_I - 1}{N - 1} \delta[V_i - v] \delta[V_j - v] \\
&+ n_I \frac{N - N_I}{N - 1} \{ \delta[V_i - v] \delta[V_j] + \delta[V_i] \delta[V_j - v] \} \\
&+ (1 - n_I) \frac{N - N_I - 1}{N - 1} \delta[V_i] \delta[V_j]
\end{aligned}$$

Les deux premiers moments de la distribution de potentiel ainsi que les cumulants notés $\langle \dots \rangle_c$ s'expriment par la suite :

$$\begin{aligned}
\langle V_i \rangle &= n_I v \\
\langle V_i V_j \rangle &= n_I v^2 \delta_{ij} + n_I \frac{N_I - 1}{N - 1} v^2 (1 - \delta_{ij}) \\
\langle V_i V_j \rangle_c &= n_I (1 - n_I) v^2 \delta_{ij} - n_I (1 - n_I) \frac{v^2}{N - 1} (1 - \delta_{ij})
\end{aligned}$$

Dans la limite de faible dopage et de potentiel de désordre faible $n_I, v \rightarrow 0$, nous négligerons les cumulants d'ordre supérieurs à deux. Nous remarquons de plus que le cumulants d'ordre 2 fait intervenir deux termes différents. Le premier terme diagonal $i = j$ ne fait intervenir que l'intensité du dopage et la force du potentiel (terme intensif). Le deuxième non diagonal $i \neq j$ est inversement proportionnel à la longueur de la chaîne. Ce terme est relié à la contrainte de dopage fixe qui ajoute une corrélation entre sites différents le long de la chaîne. Cet effet de longueur finie tend vers zéro lorsque l'on passe à la limite thermodynamique $N \rightarrow +\infty$. Nous nous placerons par la suite dans cette limite des longues chaînes pour lesquelles :

$$\begin{aligned}
\langle V_i \rangle &= n_I v \\
\langle V_i V_j \rangle &\approx n_I v^2 \delta_{ij} \\
\langle V_i V_j \rangle_c &\approx n_I (1 - n_I) v^2 \delta_{ij}
\end{aligned}$$

On retrouve à la limite continue, une distribution de probabilité du potentiel aléatoire suivant une loi de Poisson (dérivée dans l'article séminal [16]). La limite thermodynamique n'est cependant pas sans problème pour définir ce que l'on entend par dopage fixe. En effet, dans ce cas, si la limite $\lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{N_I}{N}$ est bien définie (densité de défauts), la description thermodynamique elle l'est beaucoup moins (passage à une description grand-canonique des défauts, avec potentiel chimique fixé, plus appropriée qu'une description canonique avec nombre de défauts fixés).

Désordre homogène de type Anderson :

Dans cette partie, nous considérons un modèle de désordre homogène (introduit pour la première fois par Anderson [17]), pour lequel le potentiel de désordre diagonal est obtenu en ajoutant de manière indépendante sur chaque site une énergie de site V_i caractérisée par une distribution de probabilité centrée de type bruit blanc :

$$\begin{aligned}
p(V_i) &= \frac{1}{W} \text{ si } V_i \in \left[-\frac{W}{2}, \frac{W}{2}\right] \\
&= 0 \text{ sinon}
\end{aligned}$$

L'intensité du désordre est alors pilotée par le seul paramètre W dont l'intensité est à comparer au terme de saut t de la chaîne parfaite. Ce modèle, plus simple que le précédent, n'introduit pas de nouvelle longueur caractéristique. Nous obtenons pour cette distribution les deux premiers moments :

$$\begin{aligned}
\langle V_i \rangle &= 0 \\
\langle V_i V_j \rangle &= \langle V_i V_j \rangle_c = \frac{W^2}{12} \delta_{ij}
\end{aligned}$$

où la moyenne d'ensemble est factorisable du fait de l'indépendance statistique entre les variables aléatoires V_i des différents sites. Dans la limite d'un faible désordre $W \rightarrow 0$, nous négligerons les cumulants d'ordre supérieurs à deux.

2.3.2 Fonction de Green moyennée sur le désordre :

Nous dérivons dans cette partie le développement diagrammatique de la fonction de Green moyennée sur le désordre (les méthodes utilisées sont traitées dans la référence [18]), dont la connaissance donne accès à la totalité des informations spectrales sur le système désordonné. En général, cette fonction de Green ne peut être tronquée à un ordre donné, et des techniques de resommation doivent être utilisées pour obtenir un résultat convergent des observables physiques ([18]). Nous présentons dans cette partie, un développement à l'ordre deux de la self énergie (et donc de la fonction de Green resommée considérée) du système considéré en présence de désordre gaussien, self énergie dont la partie imaginaire est associée à un taux moyen de collisions élastiques. La dépendance du libre parcours moyen élastique est alors dérivée analytiquement pour la chaîne unidimensionnelle désordonnée.

Développement en perturbation et libre parcours moyen élastique :



FIG. 2.7 – Développement en perturbation jusqu'à l'ordre 2 de la self énergie $\Sigma_k^{(R)}(E)$ obtenue comme une somme de diagrammes à une particule irréductibles. L'ordre 1 (gauche) fait intervenir le potentiel moyen \bar{V} alors que l'ordre 2 (droite) fait intervenir le facteur de corrélation du potentiel $\langle V_i V_j \rangle_c = \sigma^2 \delta_{ij}$.

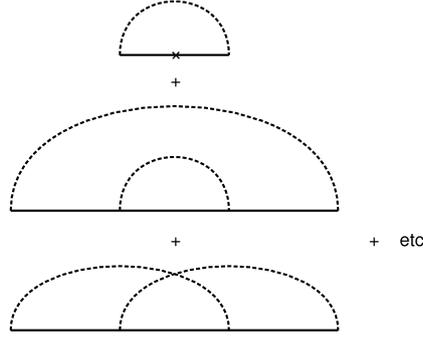


FIG. 2.8 – Self énergie irréductible à l'ordre 3(diagramme du haut) et 4(deux diagrammes du bas). Les diagrammes d'ordre 4 font intervenir des lignes croisées négligées par la suite.

Nous nous proposons de dériver un développement en perturbation de la fonction de Green moyennée sur le désordre $\langle G_{0p}^{(R)}(E) \rangle$. Nous considérerons un désordre gaussien caractérisé par les deux cumulants :

$$\begin{aligned}\langle V_i \rangle &= \bar{V} \\ \langle V_i V_j \rangle_c &= \sigma^2 \delta_{ij}\end{aligned}$$

Une telle approximation est valide pour les deux modèles discutés ci-dessus en posant dans chaque cas :

$$\begin{aligned}\bar{V}_I &= n_I v \\ \bar{V}_A &= 0 \\ \sigma_I^2 &= n_I v^2 \\ \sigma_A^2 &= \frac{W^2}{12}\end{aligned}$$

où l'indice I réfère au désordre chimique avec impuretés(dans la limite d'un faible dopage) et l'indice A réfère au modèle d'Anderson(dans la limite d'une faible intensité de désordre). Nous nous plaçons dans la limite thermodynamique $N \rightarrow +\infty$. L'invariance par translation du système est restaurée après moyenne sur le désordre $\langle G_{mp}^{(R)}(E) \rangle = \langle G_{0p-m}^{(R)}(E) \rangle$, ce qui nous permet de définir une transformée de Fourier notée $G_k^{(R)}(E) = \sum_p e^{ikp} \langle G_{0p}^{(R)}(E) \rangle$. Par la suite nous n'écrirons explicitement que la dépendance en k de la fonction de Green pour alléger la notation. Nous tenons à remarquer que les développements en perturbation des observables physiques divergent en dimension un(lorsque partant d'un ordre donné l'on passe à la limite thermodynamique). Nous n'avons pas pour ambition de dériver une théorie des perturbations exemptes de divergences(voir pour cela la référence [19]), mais simplement d'extraire une longueur caractéristique de diffusion élastique donnée par le libre parcours moyen élastique(la fonction de Green moyennée sur le désordre sera finie si l'on passe d'abord à la limite thermodynamique puis au développement en perturbations). La transition entre système fini et infini(limite thermodynamique) n'est de plus pas analytique(passage d'un spectre en énergie discret à un spectre continu). Nous évoquerons plus loin le phénomène de localisation pour un électron soumis à un potentiel aléatoire

dans un réseau unidimensionnel. Nous commençons par écrire l'équation de Dyson du système, où le hamiltonien libre est celui de la chaîne 1D parfaite et la perturbation le potentiel de désordre $\{V_i\}$. Nous obtenons :

$$G_{0p} = G_{0p}^{(0)} + \sum_{p_1} G_{0p_1}^{(0)} V_{p_1} G_{p_1p}$$

Où $G_{0p}^{(0)}$ est la fonction de Green retardée du système parfait et G_{0p} la fonction de Green du système pour une configuration de désordre donnée. Après développement en perturbation et moyenne sur les configurations de désordre, on obtient une série faisant intervenir les moments $\langle V_{p_1} \cdots V_{p_n} \rangle$ à tous les ordres n . Le calcul de ces produits est effectué en utilisant le théorème de Wick. Nous montrons le résultat de ce calcul pour les quatre premiers moments :

$$\begin{aligned} \langle V_i V_j \rangle &= \sigma^2 \delta_{ij} + \bar{V}^2 \\ \langle V_i V_j V_k \rangle &= \bar{V} \sigma^2 \{ \delta_{jk} + \delta_{ik} + \delta_{ij} \} + \bar{V}^3 \\ \langle V_i V_j V_k V_l \rangle &= \langle V_i V_j V_k V_l \rangle_{WC} + \bar{V}^2 \sigma^2 \{ \delta_{kl} + \delta_{jl} + \delta_{jk} + \delta_{il} + \delta_{ik} + \delta_{ij} \} + \bar{V}^4 \end{aligned}$$

où $\langle V_{p_1} \cdots V_{p_{2n}} \rangle_{WC}$ correspond aux contractions de Wick des termes entre crochets (en nombre pair, les termes en nombre impairs étant strictement nuls). Après transformation de Fourier, on calcule une self énergie exprimée comme une somme de diagrammes à une particule irréductibles. En première approximation, nous ne retiendrons que les termes d'ordre 2 (Fig.2.7), négligeant par là même les diagrammes croisés d'ordre supérieur (Fig.2.8). Nous obtenons alors :

$$G_k = G_k^{(0)} + G_k^{(0)} \Sigma_k G_k$$

Où la self énergie retardée s'écrit à l'ordre deux :

$$\begin{aligned} \Sigma_k &= \bar{V} + \sigma^2 G_b^{(0)} \\ G_b^{(0)} &= G_{00}^{(0)} \end{aligned}$$

La fonction de Green de bulk retardée $G_b^{(0)}$ intervenant dans cette expression est une fonction de la self énergie retardée de la chaîne semi-infinie parfaite notée $\Sigma_{1D}(E)$ ainsi que de la vitesse de groupe $v(E)$ (à l'intérieur de la bande) :

$$G_b^{(0)}(E) = \frac{1}{E - 2\Sigma_{1D}(E)} = -\frac{ia}{\hbar v(E)}$$

Le terme constant dans la self énergie est un déplacement global des énergies associé à la moyenne du potentiel de désordre \bar{V} . Le terme faisant intervenir la fonction de Green de bulk G_b est associé aux fluctuations des énergies de site $\langle V_i V_j \rangle_c$ engendrant un processus de diffusion élastique au sein du matériau désordonné. La fonction de Green moyennée sur le désordre s'écrit finalement dans l'espace k :

$$G_k^{(R)}(E) = \left\{ E - E_k - \bar{V} + i \frac{\hbar}{2\tau_e(E)} \right\}^{-1}$$

où l'on a introduit la relation de dispersion du système parfait $E_k = 2t \cos ka$ et $\tau_e(E)$ le temps moyen de collision élastique donné à l'intérieur de la bande par :

$$1/\tau_e(E) = \frac{2a\sigma^2}{\hbar^2 v(E)}$$

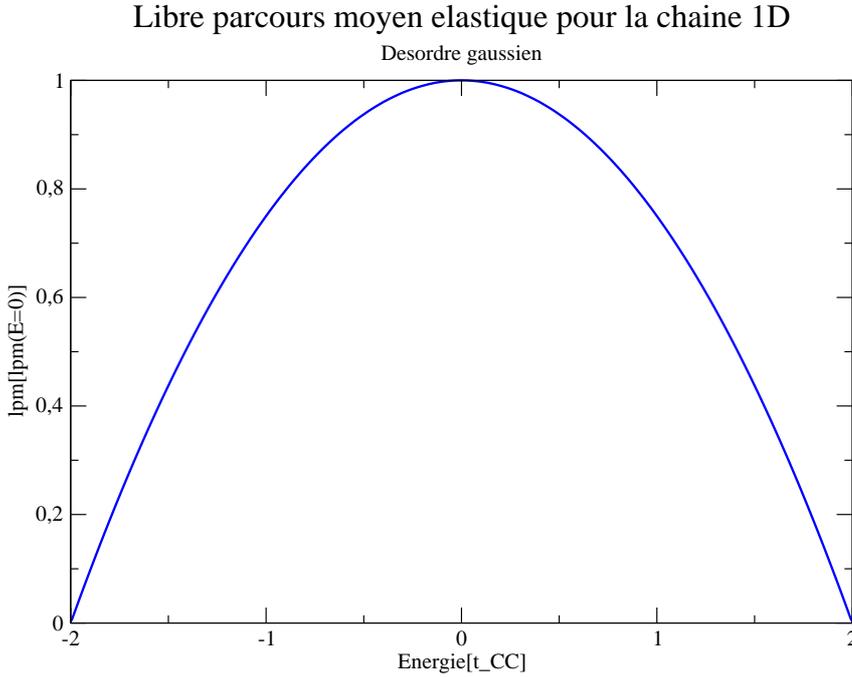


FIG. 2.9 – Dépendance en énergie du libre parcours moyen élastique en unité $l_e^{(0)} = \frac{2at^2}{\sigma^2}$ pour une chaîne 1D caractérisée par un désordre gaussien de fonction de corrélation $\langle V_i V_j \rangle_c = \sigma^2 \delta_{ij}$.

Ce terme (pouvant être dérivé par une approche équivalente à une règle d'or de Fermi) traduit le fait qu'un état de vecteur d'onde k donné n'est plus état propre du système désordonné. Ce dernier va avoir une probabilité non nulle de subir une rétrodiffusion élastique $k \rightarrow -k$. La fonction de Green moyennée sur le désordre sera alors exponentiellement amortie dans l'espace réel avec une longueur caractéristique de relaxation donnée par le libre parcours moyen élastique. Par définition, ce dernier est donné à l'intérieur de la bande par $l_e(E) = v(E)\tau_e(E)$ soit :

$$l_e(E) = l_e^{(0)} \{1 - (E/2t)^2\}$$

$$l_e^{(0)} = \frac{2at^2}{\sigma^2}$$

En dehors de la bande, le libre parcours moyen élastique n'est pas défini car la conductance est strictement nulle (Fig. 2.9). Le cas particulier du désordre chimique ainsi que du désordre de type Anderson donnent :

$$l_{e,I}^{(0)} = \frac{2at^2}{n_I v^2}$$

$$l_{e,A}^{(0)} = \frac{24at^2}{W^2}$$

Dans la limite des faibles dopages et des faibles intensité de désordre, le libre parcours moyen élastique est inversement proportionnel au taux de dopage ainsi qu'au carré de l'intensité du désordre.

2.3.3 Localisation d'Anderson :

Nous poursuivons dans cette partie, l'étude de l'effet du désordre sur un système de basse dimensionnalité. A la limite thermodynamique, les propriétés spectrales du système ne sont pas accessibles par un développement en perturbations tel que celui mené dans la partie précédente (la limite de localisation forte ne peut être obtenue qu'en sommant l'infinité de diagrammes irréductibles du développement). Nous reprenons le contenu des articles fondateurs de Thouless[20], et Abrahams *et al*[21] concernant la théorie d'échelle de la conductance, théorie servant de cadre conceptuel à notre étude ultérieure du transport dans les nanotubes de carbone désordonnés. Nous dérivons de plus une relation non perturbative entre densité d'états en énergie et coefficient de Lyapunov (pour la première fois obtenue par Thouless[22]), valide en dimension un et permettant d'exprimer la longueur de localisation en fonction du libre parcours moyen élastique (Thouless[23]).

Argument de Thouless - Théorie d'échelle de la conductance :

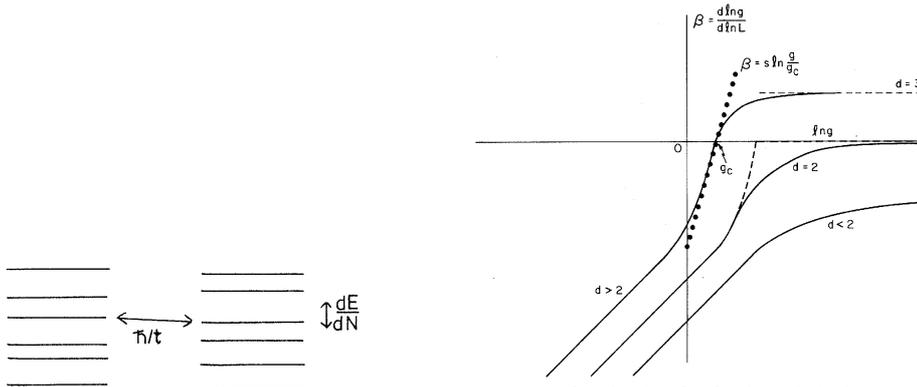


FIG. 1. Energy levels on two adjacent similar blocks of material. The spacing between energy levels is dE/dN and the coupling between levels in the two blocks is \hbar/t where t is given by Eq. (1).

FIG. 1. Plot of $\beta(g)$ vs $\ln g$ for $d > 2$, $d = 2$, $d < 2$. $g(L)$ is the normalized "local conductance." The approximation $\beta = s \ln(g/g_c)$ is shown for $g > 2$ as the solid-circled line; this unphysical behavior necessary for a conductance jump in $d = 2$ is shown dashed.

FIG. 2.10 – Gauche : Figure extraite de la référence[20]. Droite : Figure extraite de la référence[21].

Le comportement des systèmes hamiltoniens à la limite thermodynamique $L \rightarrow +\infty$ (L est une dimension caractéristique du système) fait intervenir des discontinuités dans les observables physiques (transitions de phase) rendant vaine la description de la physique à l'échelle macroscopique à partir de celle à l'échelle microscopique. Ce comportement provient du grand

nombre de degrés de liberté du système (nombre de degrés de liberté devant être infini à la limite thermodynamique) : certains degrés de liberté sont amplifiés par le changement d'échelle (degrés de liberté pertinents), alors que d'autres sont atténués par ce dernier (degrés de liberté non pertinents). Le comportement asymptotique (macroscopique) est alors dominé par une classe particulière de degrés de liberté, correspondant à une classe de systèmes gouvernée par des caractéristiques génériques du hamiltonien (dimensionnalité, symétries, ...). La recherche des degrés de liberté pertinents d'un système, de leur loi d'échelle (dilatation d'échelle, recherche de points fixes) fait l'objet de la théorie du groupe de renormalisation. Une telle description fait donc intervenir une universalité propre à la physique des systèmes complexes (physique émergente pilotée par des comportements collectifs). Un exemple fameux de ce concept de transformation par le groupe de renormalisation a été appliqué dans le domaine de la matière condensée pour étudier le comportement de la conductance de systèmes désordonnés (problème de la localisation d'Anderson [21]). Nous commençons par dévoiler le problème physique associé en reprenant un argument fameux associé à Thouless [20]. Imaginons un métal de longueur L et de surface $S_d \propto L^{d-1}$, où d est la dimension d'espace. On recherche la conductance du barreau métallique considéré dans un régime de transport cohérent ($L \ll l_\Phi$). On cherche tout d'abord à décrire la diffusion d'un paquet d'ondes électronique placé en $x = 0$ à l'instant initial. Ceci est un problème de mécanique quantique piloté par le hamiltonien du réseau cristallin, auquel s'ajoute un potentiel de désordre caractérisant les processus de diffusion élastique au sein du système. On suppose valide l'hypothèse d'un régime diffusif, *i.e.* le paquet d'onde subit un processus de diffusion (valide pour une certaine échelle de longueur $L \ll \xi$) caractérisé par la diffusivité :

$$D = \frac{l_e v_e}{d} \propto \frac{L^2}{\tau_{Th}}$$

où l'on a introduit le temps de Thouless τ_{Th} correspondant au temps nécessaire pour que le centre du paquet d'onde diffuse et atteigne le bord $x = L$ du barreau. On associe à τ_{Th} l'énergie de Thouless $E_{Th} = \frac{\hbar}{\tau_{Th}}$ directement reliée à la conductance G du système. En effet la conductance (grandeur globale surfacique) est donnée en dimension d en fonction de la conductivité (grandeur locale volumique) par la relation :

$$G \approx \sigma L^{d-2}$$

La conductivité de Drude σ est obtenue à partir de la relation d'Einstein :

$$\sigma = e^2 \frac{dn}{dE} D$$

où $\frac{dn}{dE}$ est la densité d'états en énergie par unité de volume. La conjonction des relations précédente permet d'exprimer la conductance adimensionnée $g = G/G_0$ comme un rapport entre deux échelles d'énergie :

$$g = \frac{E_{Th}}{\frac{dE}{dN}}$$

$$\frac{dE}{dN} = \frac{1}{L^d} \frac{dE}{dn}$$

où $\frac{dE}{dN}$ est l'écart moyen entre niveaux du système désordonné. L'hypothèse essentielle du raisonnement de Thouless est que E_{Th} correspond à l'écart quadratique moyen entre niveaux d'énergie du système lorsque l'on applique un changement de conditions aux limites. La conductance adimensionnée g est donc le paramètre sans dimension mesurant cette sensibilité du système à une variation de conditions aux limites. Deux cas asymptotiques peuvent alors exister. Imaginons que l'on connecte deux barreaux métalliques identiques l'un à l'autre et que l'on mesure la conductance globale du barreau de longueur $2L$ (Fig.2.10-Gauche). L'énergie de Thouless traduit l'intensité des éléments de matrices couplant les niveaux d'énergie à l'interface des deux barreaux. Le cas $E_{Th} \gg \frac{dE}{dN}$ pour lequel les fonctions d'ondes du système total est une combinaison linéaire des fonctions d'onde du système isolé se traduit par un régime de transport métallique $g \gg 1$ (alors $g(L) \propto L^{d-2}$). Le cas limite complémentaire $E_{Th} \ll \frac{dE}{dN}$ pour lequel les fonctions d'ondes du système total diffèrent peu de celles du système isolé, se traduit par un régime de transport de localisation forte $g \ll 1$ (alors $g(L) \propto e^{-\alpha L}$). Le régime localisé (croissance exponentielle de la résistance avec la longueur du système) est donc obtenu lorsque $g \approx 1$ c'est à dire que la conductance devient de l'ordre de grandeur du quantum de conductance. Cet argument d'échelle fut repris et perfectionné par Abrahams *et al*[21] à la lumière du groupe de renormalisation. Il apparut de manière étonnante qu'un système de dimension $d \leq 2$ est localisé à la limite thermodynamique, indépendamment des détails du hamiltonien de désordre microscopique (le facteur clef est en fait la dimensionnalité du système). Nous reprenons dans ce qui suit les points clefs de cette théorie d'échelle de la conductance. Le point de départ est de considérer le même barreau métallique de longueur L très grande devant l'échelle atomique et de rechercher la loi d'échelle de la conductance adimensionnée de Thouless $g(L)$ lorsque l'on effectue une dilatation d'échelle $L \rightarrow bL$. L'hypothèse essentielle effectuée est que la loi d'échelle $g(bL) = f(b; g(L))$ est une fonction du paramètre de dilatation et de la conductance $g(L)$ uniquement. Ceci est équivalent à postuler (cas $L \rightarrow (b+1)L$ pour $b \gg 1$) à la limite continue :

$$\frac{d}{d \ln L} \ln(g(L)) = \beta(g(L))$$

où le flot du groupe de renormalisation $\beta(g(L))$ dépend du seul paramètre $g(L)$, est une fonction continue et monotone de ce dernier. Les cas asymptotiques sont donnés par :

$$\lim_{g \rightarrow +\infty} \beta(g) = d - 2$$

$$\lim_{g \rightarrow 0^+} \beta(g) = \ln(g)$$

où la limite $g \gg 1$ ($g \ll 1$) correspond à la limite d'un régime de transport diffusif (de localisation forte). Le problème d'échelle de la conductance consiste

alors à trouver des points fixes $\beta(g) = 0$ au flot du groupe de renormalisation. Cette fonction d'échelle n'est hélas connue que dans les régimes asymptotiques pour lesquels un développement en perturbations du paramètre g ou g^{-1} est valide. L'argument essentiel permettant le raccord des solutions est celui de la continuité de $\beta(g)$ (cette remarque montre que la localisation d'Anderson est intrinsèquement un phénomène non perturbatif). Il apparaît figure Fig.2.10-Droite que le comportement obtenu lors de ce changement d'échelle dépend de manière universelle de la dimensionnalité du système. Ainsi en dimension $d = 3$, un point fixe instable $g = g_C$ existe marquant un point critique pour lequel une transition métal-isolant existe. En dimension $d = 1$, le comportement de la conductance est exponentiel. La dimension $d = 2$ est la dimension critique pour laquelle un cross-over a lieu entre un comportement logarithmique et une décroissance exponentielle de la conductance avec la longueur.

Relation coefficient de Lyapunov et densité d'état :

On considère dans cette partie une chaîne unidimensionnelle isolée comportant N sites et caractérisée par des termes de saut t ainsi que par des termes de site aléatoires, associés à l'existence d'un désordre élastique $\{E_1, \dots, E_N\}$. La longueur du système est donnée par $L = (N-1)a$ où a est le pas du réseau. Nous allons montrer en reprenant une dérivation originale de Thouless[22] que la densité d'états en énergie du système désordonné est reliée au coefficient de Lyapunov de la chaîne. On définit le coefficient de Lyapunov comme :

$$\gamma(E) = -\frac{1}{a} \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{N-1} \ln \left\{ \frac{|G_{1N}(E)|}{|G_{11}(E)|} \right\}$$

Par définition, la longueur de localisation $\xi(E)$ est l'inverse du coefficient de Lyapunov et caractérise le taux de décroissance exponentiel des états propres du hamiltonien de la chaîne désordonnée. Nous allons montrer qu'il existe une relation non perturbative entre la densité d'états du système unidimensionnel désordonné et le coefficient de Lyapunov. Pour se faire, nous calculons les fonctions de Green diagonales et hors-diagonales :

$$\begin{aligned} G_{1N}(E) &= \frac{\text{Com}(\mathcal{M}^{(N)}(E))_{N1}}{\text{Det}(\mathcal{M}^{(N)}(E))} \\ G_{11}(E) &= \frac{\text{Com}(\mathcal{M}^{(N)}(E))_{11}}{\text{Det}(\mathcal{M}^{(N)}(E))} \\ \mathcal{M}^{(N)}(E) &= E\mathbb{I} - H^{(N)} \end{aligned}$$

où $H^{(N)}$ désigne le hamiltonien de la chaîne à N sites et $\text{Com}(\mathcal{M}^{(N)}(E))$ la comatrice de la matrice $\mathcal{M}^{(N)}(E)$. On note $\{\epsilon_\alpha\}_{\alpha \in [1, N]}$ le spectre des valeurs propres de $H^{(N)}$. La comatrice ainsi que le déterminant de $\mathcal{M}^{(N)}(E)$ (déterminant spectral) s'expriment simplement en fonction de ces valeurs propres, et permettent de calculer les fonctions de Green :

$$\begin{aligned} G_{1N}(E) &= \frac{t^{N-1}}{\prod_{\alpha=1}^N (E - \epsilon_\alpha)} \\ G_{11}(E) &= \frac{1}{E - \epsilon_1} \end{aligned}$$

On en déduit le coefficient de Lyapunov ainsi que sa dérivée par rapport à l'énergie E :

$$\begin{aligned}\gamma(E) &= \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{(N-1)a} \sum_{\alpha=2}^N \ln \left| \frac{E - \epsilon_\alpha}{t} \right| \\ \frac{d\gamma}{dE}(E) &= \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{(N-1)a} \sum_{\alpha=2}^N \frac{1}{E - \epsilon_\alpha}\end{aligned}$$

A ce stade, on introduit la densité d'états en énergie par unité de longueur $\rho(E)$:

$$\rho(E) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{(N-1)a} \sum_{\alpha=1}^N \delta(E - \epsilon_\alpha)$$

Et on montre aisément que les équations précédentes sont équivalentes à :

$$\frac{d\gamma}{dE}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE' \rho(E') \text{PP} \frac{1}{E - E'}$$

Cette relation non perturbative entre densité d'états du système désordonné et le coefficient de Lyapunov trouve son origine dans la causalité de la fonction de Green retardée (voir partie suivante). Sa conséquence est une relation entre longueur de localisation et libre parcours moyen élastique[23].

Relation entre module et phase de la fonction d'onde :

Nous allons réexprimer les idées du paragraphe précédent dans un langage un peu différent, où le système étudié n'est plus une chaîne 1D, mais l'électron libre soumis à un potentiel de désordre $V(x)$ dont le support est le segment $[0, L]$. On suppose par la suite un désordre gaussien caractérisé par ses deux premiers moments :

$$\begin{aligned}\overline{V(x)} &= 0 \\ \overline{V(x)V(x')} &= \sigma^2 \delta(x - x')\end{aligned}$$

Ce modèle du continuum donne dans la limite de faible désordre (à préciser) les mêmes conclusions que pour la chaîne 1D désordonnée. On se place par la suite dans un système d'unités où $\hbar = 2m = 1$, et on cherche à caractériser la fonction de Green retardée $G^{(R)}(x, x'; E)$, notée $G(x, x')$. On commence par introduire une famille libre de fonctions d'onde $\{\Phi_L(x), \Phi_R(x)\}$, solutions de l'équation de Schrödinger et vérifiant des conditions aux limites :

$$\begin{aligned}\{E + \frac{\partial^2}{\partial^2 x^2} - V(x)\} \Phi_{L(R)}(x) &= 0 \\ \Phi_L(0) &= 0; \dot{\Phi}_L(0) = 1 \\ \Phi_R(L) &= 0; \dot{\Phi}_R(L) = -1\end{aligned}$$

La famille de fonction d'ondes $\{\Phi_L(x), \Phi_R(x)\}$ étant une famille libre, on en déduit que le wronskien du système est non nul en tout point $x \in [0, L]$, *i.e.* :

$$W(x) = \begin{vmatrix} \Phi_L(x) & \Phi_R(x) \\ \dot{\Phi}_L(x) & \dot{\Phi}_R(x) \end{vmatrix} \neq 0$$

En utilisant le fait que chaque fonction d'onde $\Phi_{L(R)}(x)$ est solution de l'équation de Schrödinger, on montre aisément que le Wronskien est constant sur $[0, L]$ (pour un rappel sur les propriétés analytiques du Wronskien dans les problèmes de mécanique quantique en dimension 1, voir [11]), avec :

$$W(x) = W = -\dot{\Phi}_L(L) = -\dot{\Phi}_R(0) \neq 0$$

Dans la limite thermodynamique $L \rightarrow +\infty$, la fonction d'onde $\Phi_L(x)$ est localisée, *c.a.d* son module décroît exponentiellement avec un taux de décroissance donné par le coefficient de Lyapunov. On note $\Phi_L(x) = |\Phi_L(x)|e^{i\theta_L(x)}$, et l'on introduit le coefficient de Lyapunov complexe $\underline{\gamma}(E) = \gamma(E) + i\pi N(E)$:

$$\begin{aligned} \gamma(E) &= \lim_{L \rightarrow +\infty} -\frac{1}{L} \overline{\ln |\Phi_L(L; E)|} \\ N(E) &= \lim_{L \rightarrow +\infty} -\frac{1}{\pi L} \overline{\theta_L(L; E)} \end{aligned}$$

où $N(E)$ est la moyenne de la phase électronique par unité de longueur. Nous allons montrer que cette définition du coefficient de Lyapunov coïncide avec celle de la partie précédente, basée sur les propriétés de la fonction de Green du système désordonné. Pour se faire, on recherche la fonction de Green retardée vérifiant une équation de Schrödinger avec terme source, ainsi que les conditions aux limites dures :

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \{E + i\eta + \frac{\partial^2}{\partial x^2} - V(x)\} G(x, x') &= \delta(x - x') \\ G(0, x') &= 0 \\ G(L, x') &= 0 \end{aligned}$$

Par la suite, on fixe $x' \in [0, L]$. Pour $x \neq x'$, $G(x, x')$ vérifie l'équation de Schrödinger sans terme source. Cette fonction de Green s'exprime alors comme une combinaison linéaire de $\{\Phi_L(x), \Phi_R(x)\}$ (cette famille libre de fonction d'onde constitue une base de l'espace vectoriel des solutions de l'équation de Schrödinger) :

$$G(x, x') = \alpha(x')\Phi_L(x)\theta(x' - x) + \beta(x')\Phi_R(x)\theta(x - x')$$

Le raccord en $x = x'$ se fait en imposant la continuité de la fonction de Green ainsi que la discontinuité de sa dérivée sur un voisinage $[x' - \epsilon, x' + \epsilon]$ de x' :

$$\begin{aligned} G(x'^-, x') &= G(x'^+, x') \\ \frac{\partial}{\partial x} G(x'^+, x') - \frac{\partial}{\partial x} G(x'^-, x') &= 1 \end{aligned}$$

Les coefficients de la combinaison linéaire, s'expriment alors en fonction du Wronskien $W(x) = W$:

$$\begin{aligned}\alpha(x') &= \frac{\Phi_R(x')}{W} \\ \beta(x') &= \frac{\Phi_L(x')}{W} \\ G(x, x') &= \frac{1}{W} \{ \Phi_L(x) \Phi_R(x') \theta(x' - x) + \Phi_R(x) \Phi_L(x') \theta(x - x') \}\end{aligned}$$

Par la suite, nous allons connecter la fonction d'onde $\Phi_L(x)$ à la fonction de Green $G(x, x')$ précédemment calculée. On dérive l'équation de Schrödinger vérifiée par $\Phi_L(x; E)$ par rapport à E pour obtenir une équation intégrale :

$$\begin{aligned}\int_0^L dx' A(x, x'; E) \frac{\partial \Phi_L}{\partial E}(x', E) &= -\Phi_L(x; E) \\ A(x, x'; E) &= \delta(x - x') \{ E + i\eta + \frac{\partial^2}{\partial x^2} - V(x) \} \\ \Phi_L(0; E) &= 0 \\ \frac{\partial \Phi_L}{\partial E}(0; E) &= 0\end{aligned}$$

où le noyau $A(x, x'; E)$ de l'opérateur intégral a pour inverse une fonction de Green $G_L(x, x'; E)$ non équivalente à $G(x, x'; E)$. En effet, les conditions aux limites sur $\{ \Phi_L(0; E), \frac{\partial \Phi_L}{\partial E}(0; E) \}$ sont incompatibles avec les conditions aux limites sur $\{ G(0, x'), G(L, x') \}$. Un choix suffisant de fonction de Green $G_L(x, x'; E)$ compatible avec les conditions aux limites est obtenu pour :

$$\begin{aligned}G_L(0, x') &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial x} G_L(0, x') &= 0\end{aligned}$$

L'équation intégrale précédente est alors inversible et compatible avec les conditions aux limites :

$$\frac{\partial \Phi_L}{\partial E}(x, E) = - \int_0^L G_L(x, x'; E) \Phi_L(x'; E)$$

La fonction de Green $G_L(x, x'; E)$ est obtenue de la même manière que $G(x, x'; E)$ en décomposant sur la base des fonctions $\{ \Phi_L(x), \Phi_R(x) \}$:

$$G_L(x, x') = \frac{1}{W} \{ \Phi_R(x) \Phi_L(x') - \Phi_L(x) \Phi_R(x') \} \theta(x - x')$$

En $x = L$, l'équation intégrale précédente prend la forme :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi_L}{\partial E}(L; E) &= - \int_0^L \Phi_L(x'; E) \Phi_R(x'; E) \\ &= -W \int_0^L dx' G(x', x'; E)\end{aligned}$$

En utilisant l'expression du Wronskien $W = -\Phi_L(L)$, on obtient finalement la relation recherchée entre fonction de Green retardée $G(x, x')$ et la fonction d'onde $\Phi_L(x)$:

$$\frac{\partial}{\partial E} \{\ln(\Phi_L(L; E))\} = - \int_0^L dx' G(x', x'; E)$$

où le logarithme de la fonction d'onde est pris au sens des fonctions complexes, *c.a.d.* : $\ln(\Phi_L(L; E)) = \ln |\Phi_L(L; E)| + i\theta_L(L; E)$. Après moyenne sur le désordre gaussien, on obtient finalement :

$$\frac{\partial}{\partial E} \{\overline{\ln(\Phi_L(L; E))}\} = - \int_0^L dx' \overline{G(x', x'; E)}$$

La connexion entre coefficient de Lyapunov complexe et fonction de Green est maintenant évidente. Par définition, on peut réécrire l'équation intégrale précédente sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} \underline{\gamma}(E) &= - \lim_{L \rightarrow +\infty} \frac{1}{L} \int_0^L dx \overline{G(x, x; E, L)} \\ &= - \lim_{L \rightarrow +\infty} \frac{1}{L} \overline{\text{tr}\{\hat{G}(E, L)\}} \end{aligned}$$

Les conséquences de la relation précédente sont riches, et peuvent être explorées en développant la fonction de Green sur la base des vecteurs propres $\{\Phi_\alpha(x)\}$ associés aux valeurs propres $\{\epsilon_\alpha\}$ du hamiltonien du système désordonné :

$$\begin{aligned} - \lim_{L \rightarrow +\infty} \frac{1}{L} \int_0^L dx \overline{G(x, x; E)} &= - \lim_{L \rightarrow +\infty} \frac{1}{L} \overline{\sum_\alpha \text{PP}\left\{\frac{1}{E - \epsilon_\alpha}\right\}} - i\pi\rho(E) \\ \rho(E) &= - \lim_{L \rightarrow +\infty} \overline{\sum_\alpha \delta(E - \epsilon_\alpha)} \end{aligned}$$

où l'on a introduit la densité d'état en énergie par unité de longueur $\rho(E)$. L'identification avec l'expression du coefficient de Lyapunov complexe $\underline{\gamma}(E)$ donne :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} \underline{\gamma}(E) &= - \lim_{L \rightarrow +\infty} \text{Re}(\overline{\text{tr}\{\hat{G}(E, L)\}}) \\ \frac{d}{dE} N(E) &= \rho(E) \end{aligned}$$

Ainsi, la moyenne de la phase électronique par unité de longueur $N(E)$, est égale au nombre d'états électroniques d'énergie inférieure ou égale à E (propriété de la phase de la fonction d'onde électronique en dimension un) et la dérivée du coefficient de Lyapunov par rapport à E est obtenue en prenant la partie réelle de la trace de la fonction de Green $\hat{G}(E, L)$. Il est intéressant de plus de remarquer que la fonction de Green retardée $G(x, x'; E, L)$ étant causale, sa partie réelle et sa partie imaginaire sont reliées par une transformée de Hilbert (relations de Kramers-Kroëning). Cette propriété se transmet au coefficient de Lyapunov complexe et :

$$\frac{d\gamma}{dE}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE' \rho(E') \text{PP} \frac{1}{E - E'}$$

On retrouve bien la propriétés dérivée précédemment dans le cas de la chaîne $1D$. Cependant, nous avons été capable de montrer que la relation entre coefficient de Lyapunov et densité d'état en énergie par unité de longueur est une conséquence de la causalité de la fonction de Green retardée du système. Cette propriété se répercute aussi de manière équivalente sur la fonction d'onde électronique, dont le module et la phase ne sont pas indépendants.

Relation entre libre parcours moyen élastique et longueur de localisation :

Jusqu'à présent, nous n'avons pas utilisé explicitement les propriétés statistiques du potentiel de désordre. Nous allons évaluer la relation précédente à l'aide d'un développement en perturbations de la fonction de Green et relier par la suite les échelles de transport que sont le libre parcours moyen élastique et la longueur de localisation (la relation du paragraphe précédent est non perturbative, alors que le calcul analytique de la fonction de Green mené dans ce paragraphe l'est). Nous commençons par rappeler quelques points essentiels du développement diagrammatique de la fonction de Green dans le continuum $\overline{G(x, x'; E, L)}$. Le désordre gaussien considéré a une distribution de probabilité donnée par la fonctionnelle de $V(x)$:

$$P[V(x)] = \mathcal{N} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} \int dx V(x)^2\right\}$$

où \mathcal{N} est une constante donnée par la condition de normalisation de $P[V(x)]$. On introduit la fonctionnelle génératrice des moments de la distribution (pour une revue sur l'emploi des fonctionnelles génératrices en théorie statistique des champs, voir [24]) définie par :

$$\begin{aligned} Z[f(x)] &= \overline{\exp\left\{\int dx f(x)V(x)\right\}} \\ &= \int DV(x) P[V(x)] \exp\left\{\int dx f(x)V(x)\right\} \end{aligned}$$

où l'intégrale précédente est une intégrale fonctionnelle, calculable exactement dans le cas gaussien (transformation standard) :

$$Z[f(x)] = \exp\left\{\frac{\sigma^2}{2} \int dx f(x)^2\right\}$$

Cette fonctionnelle génératrice engendre les moments de la distribution $P[V(x)]$, alors que son logarithme engendre les moments connexes de la dite distribution, *c.a.d* ses cumulants :

$$\begin{aligned} \overline{V(x_1) \cdots V(x_n)} &= \frac{\delta^n}{\delta f(x_1) \cdots \delta f(x_n)} Z[f(x) = 0] \\ \overline{V(x_1) \cdots V(x_n)}^c &= \frac{\delta^n}{\delta f(x_1) \cdots \delta f(x_n)} \ln Z[f(x) = 0] \end{aligned}$$

Le développement de la fonctionnelle génératrice permet de retrouver le théorème de Wick :

$$\begin{aligned}\overline{V(x)} &= 0 \\ \overline{V(x)V(x')} &= \sigma^2\delta(x-x') \\ \overline{V(x_1)\cdots V(x_{2n-1})} &= 0 \\ \overline{V(x_1)\cdots V(x_{2n})} &= \sum_P \overline{V(x_{P(1)})V(x_{P(2)})\cdots V(x_{P(2n-1)})V(x_{P(2n)})}\end{aligned}$$

Les cumulants d'ordre strictement supérieur à deux, sont tous nuls quant à eux. Le théorème de Wick constitue la base du développement en perturbation de la fonction de Green $\overline{G(x, x'; E, L)}$. On se place par la suite dans une limite de faible désordre, caractérisée par $l_e(E) \gg \lambda(E)$, où $l_e(E)$ est le libre parcours moyen élastique (déterminé plus loin) et $\lambda(E) = 2\pi\sqrt{E}$ la longueur d'onde de De Broglie des électrons. Le moyennage sur le désordre, ainsi que la limite $L \rightarrow +\infty$ permettent de restaurer l'invariance par translation du système : $\lim_{L \rightarrow +\infty} \overline{G(x, x'; E, L)} = G(x - x'; E)$. La transformée de Fourier de la fonction de Green moyennée sur le désordre est alors définie par :

$$\overline{G(q; E)} = \int dx e^{-iqx} G(x; E)$$

Nous commençons par calculer la fonction de Green libre $G_0(x; E)$. Ceci revient à calculer l'intégrale de Fourier :

$$\begin{aligned}G_0(x; E) &= \frac{1}{2\pi} \int dq e^{iqx} G_0(q; E) \\ G_0(q; E) &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E + i\eta - q^2}\end{aligned}$$

En notant, $E = p^2$, le théorème des résidus permet de mener à bien l'intégration et :

$$G_0(x; E) = -\frac{i}{2p} e^{ip|x|}$$

La fonction de Green moyennée sur le désordre s'exprime à tous les ordres à l'aide d'une équation de Dyson faisant intervenir une self-énergie $\Sigma(q; E)$ obtenue formellement par resommation des diagrammes irréductibles à une particule. On obtient à l'ordre non nul le plus bas (ordre deux) :

$$\begin{aligned}G(q; E) &= G_0(q; E) + G_0(q; E)\Sigma(q; E)G(q; E) \\ \Sigma(q; E)^{(2)} &= \frac{\sigma^2}{2\pi} \int dq G_0(q; E) \\ &= \sigma^2 G_0(x=0; E)\end{aligned}$$

d'où, en introduisant le temps de collision élastique $\tau_e(E)$ et en utilisant l'expression de la fonction de Green libre :

$$\begin{aligned}\Sigma(q; E)^{(2)} &= \frac{-i}{\tau_e(E)} \\ \tau_e(E) &= \frac{2p}{\sigma^2}\end{aligned}$$

La fonction de Green resommée à l'ordre deux, s'obtient alors à partir de l'intégrale :

$$\begin{aligned}G(x; E)^{(2)} &= \frac{1}{2\pi} \int dq e^{iqx} G(q; E)^{(2)} \\ G(q; E)^{(2)} &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - q^2 - \Sigma(q; E)^{(2)}}\end{aligned}$$

La limite faible désordre est équivalente à $p^2 \tau_e(E) \gg 1$. Dans cette limite, l'intégrale précédente peut être effectuée par la même méthode des résidus. On obtient alors :

$$\begin{aligned}G(x; E)^{(2)} &= G_0(x; E) e^{-\frac{|x|}{l_e(E)}} \\ l_e(E) &= 2p\tau_e(E) \\ &= \frac{4E}{\sigma^2}\end{aligned}$$

où l'on a introduit le libre parcours moyen élastique $l_e(E)$. La fonction de Green moyennée sur le désordre est exponentiellement amortie, avec un taux de décroissance caractéristique donné par le libre parcours moyen élastique. L'expression perturbative de la fonction de Green moyennée sur le désordre, à l'ordre deux est alors injectée dans la relation du paragraphe précédent connectant coefficient de Lyapunov complexe et fonction de Green (expression non perturbative). On obtient alors :

$$\begin{aligned}\frac{d}{dE} \gamma(E) &= -\frac{1}{4p^3 \tau_e(E)} \\ \rho(E) &= \frac{1}{2\pi p}\end{aligned}$$

On retrouve l'expression de la densité d'état en énergie par unité de longueur pour le système 1D libre (aux ordres suivants, il faudrait prendre en compte la densité d'états en énergie de la chaîne désordonnée). Après intégration, on en déduit :

$$\begin{aligned}\gamma(E) &= \frac{\sigma^2}{8E} \\ N(E) &= \frac{\sqrt{E}}{\pi}\end{aligned}$$

En revenant aux unités S.I, on obtient une expression analytique de la longueur de localisation ainsi que du libre parcours moyen, pour un système 1D (continuum) soumis à un faible désordre :

$$\begin{aligned}
l_e(E) &= \frac{2\hbar^2 E}{m\sigma^2} \\
\xi(E) &= \frac{4\hbar^2 E}{m\sigma^2}
\end{aligned}$$

La longueur de localisation et le libre parcours moyen ne sont pas indépendants. On retrouve la relation de Thouless[23] :

$$\xi(E) = 2l_e(E)$$

Cette relation traduit le fait qu'en dimension un, il n'existe pas d'échelle de longueur caractéristique satisfaisant à :

$$l_e(E) \ll L \ll \xi(E)$$

Nous terminons cette partie en faisant remarquer que pour le modèle gaussien de désordre, la relation entre coefficient de Lyapunov et densité d'état, se traduit par la relation (unités S.I.) :

$$\gamma(E)N(E) = \frac{m\sigma^2}{2\hbar^2}\rho(E)$$

2.4 Collisions inélastiques : généralisation du modèle de Landauer-Büttiker.

On s'intéresse dans cette partie au rôle des collisions inélastiques sur le transport électronique. Implicitement, le formalisme de transport cohérent de Landauer-Büttiker (pour une revue des régimes de transport dans les systèmes mésoscopiques, voir [25]) fait intervenir l'hypothèse de la séparabilité du domaine où ont lieu les mécanismes de diffusion élastiques (système central) de celui où ont lieu les mécanismes de diffusion inélastiques (électrodes). Une collision inélastique éventuelle dans le système est alors vue comme un processus détruisant la cohérence de phase (voir l'article de Büttiker sur le sujet [26]). Büttiker fait alors l'hypothèse qu'un processus inélastique est équivalent à une mesure de potentiel effectuée par un voltmètre parfait (sonde de Büttiker). Dans cette partie, on développe cette analogie entre sonde de Büttiker et collision inélastique, et dérivons la généralisation du formalisme de Landauer-Büttiker du transport au cas où des collisions inélastiques sont présentes de manière homogène le long du système contacté aux électrodes (généralisation faite pour la première fois dans l'article de d'Amato-Pastawski[27] et développée dans l'article de Datta et Lake[28]). Nous montrons alors que le problème de transport électronique est décrit de manière générale par une équation de Bethe-Salpeter[29] dont les cas asymptotiques correspondent à des régimes de transport bien connus.

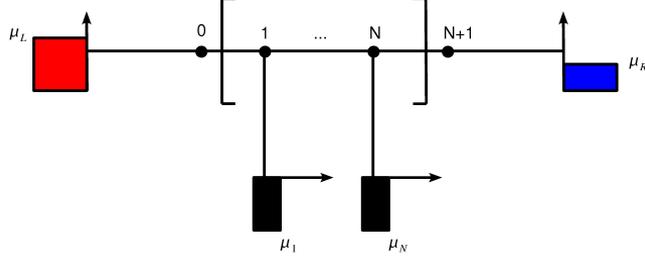


FIG. 2.11 – Chaîne 1D en présence de N sondes de Büttiker.

2.4.1 Influence d'une collision déphasante : sonde de Büttiker.

On présente figure Fig.2.11 un modèle phénoménologique de décohérence, basé sur l'article original de d'Amato-Pastawski[27]. On considère une chaîne 1D comportant $N + 2$ atomes, où le site 0($N + 1$) est connecté au réservoir gauche(droit) de potentiel chimique μ_L (μ_R). Le formalisme de transport cohérent de Landauer-Büttiker fait intervenir une séparation implicite entre le système central(supposé soumis à des collisions élastiques) et les électrodes(soumises à des collisions inélastiques). Le modèle de décohérence développé par Büttiker[26] développe une analogie entre une collision inélastique ayant lieu dans le système central et une mesure de potentiel effectuée par un voltmètre parfait(une sonde de Büttiker) attaché au système. Des processus peuvent alors avoir lieu où un électron entre dans la sonde, perd toute mémoire de sa phase et est réinjecté dans le système. La seule contrainte imposée par le voltmètre parfait est un courant net entrant dans la sonde nul(on considère pour commencer la cas d'une seule sonde de Büttiker $N = 1$). Cette contrainte détermine localement le potentiel chimique de la sonde μ_1 (Fig.2.11) en fonction des facteurs de transmission du système(la sonde est alors considérée comme un réservoir d'électrons greffée localement au système). De manière plus précise, à température nulle, le courant net entrant dans la sonde 1 est donné par :

$$I_{\rightarrow 1} = \frac{e}{h} \left\{ \frac{1}{g_1} (\mu_1 - \mu_R) - T_{10} (\mu_L - \mu_R) \right\}$$

$$\frac{1}{g_1} = 1 - R_{11} = T_{01} + T_{21}$$

où l'on a utilisé la condition d'unitarité reliant facteur de réflexion du réservoir 1 et facteurs de transmissions partant de ce dernier. La condition $I_{\rightarrow 1} = 0$ entraîne une relation entre μ_1 et $\mu_L - \mu_R$:

$$\mu_1 - \mu_R = g_1 T_{10} (\mu_L - \mu_R)$$

Le courant total traversant le système s'exprime quant à lui selon :

$$I = \frac{e}{h} \left\{ T_{20} (\mu_L - \mu_R) + T_{21} (\mu_1 - \mu_R) \right\}$$

La conjonction des deux relations précédentes permet d'écrire une relation de Landauer-Büttiker généralisée :

$$I = \frac{e}{h} T_{eff}^{(1)} (\mu_L - \mu_R)$$

$$T_{eff}^{(1)} = T_{20} + T_{21} g_1 T_{10}$$

où l'on a introduit un coefficient de transmission effectif s'écrivant comme la somme d'une contribution cohérente T_{20} (transmission sans perte de cohérence de phase) et d'une contribution séquentielle incohérente au cours de laquelle un électron est injecté dans la sonde 1, perd sa mémoire de phase et est réinjecté dans le réservoir de droite (équivalent d'une collision inélastique). En présence de deux sondes de Büttiker ($N = 2$ sur la figure Fig.2.11) la contrainte de conservation du courant doit être exprimée pour chacune des sondes 1 et 2 :

$$I_{\rightarrow 1} = \frac{e}{h} \left\{ \frac{1}{g_1} (\mu_1 - \mu_R) - T_{12} (\mu_2 - \mu_R) - T_{10} (\mu_L - \mu_R) \right\} = 0$$

$$I_{\rightarrow 2} = \frac{e}{h} \left\{ \frac{1}{g_2} (\mu_2 - \mu_R) - T_{21} (\mu_1 - \mu_R) - T_{20} (\mu_L - \mu_R) \right\} = 0$$

$$\frac{1}{g_1} = 1 - R_{11} = T_{01} + T_{21} + T_{31}$$

$$\frac{1}{g_2} = 1 - R_{22} = T_{02} + T_{12} + T_{32}$$

Les potentiels chimiques (μ_1, μ_2) s'expriment alors en fonction de $\mu_L - \mu_R$ et des facteurs de transmission. On peut finalement écrire une relation de Landauer-Büttiker généralisée :

$$I = \frac{e}{h} T_{eff}^{(2)} (\mu_L - \mu_R)$$

$$T_{eff}^{(2)} = T_{30} + \frac{1}{1 - g_1 T_{12} g_2 T_{21}} \{ T_{31} g_1 T_{10} + T_{32} g_2 T_{20} + T_{31} g_1 T_{12} g_2 T_{20} + T_{32} g_2 T_{21} g_1 T_{10} \}$$

où le coefficient de transmission effectif est là encore une somme des contributions cohérentes et incohérentes. Un développement en série de la formule précédente permet de mieux interpréter les contributions séquentielles au transport :

$$T_{eff}^{(2)} = T_{30} + \{ T_{31} g_1 T_{10} + T_{32} g_2 T_{20} \}$$

$$+ \{ T_{31} g_1 T_{12} g_2 T_{20} + T_{32} g_2 T_{21} g_1 T_{10} \}$$

$$+ \dots$$

La contribution incohérente au facteur de transmission effectif est donc la somme de tous les processus séquentiels d'injection multiples dans les réservoirs 1 et 2 au cours desquels la phase électronique est perdue.

2.4.2 Transport inélastique : modèle de d'Amato-Pastawski.

La généralisation du paragraphe précédent est réalisée pour une chaîne $1D$ comportant N sondes réparties de manière homogène le long du système (Fig.2.11). Le courant net entrant dans chaque sonde $i \in [1, N]$ s'exprime :

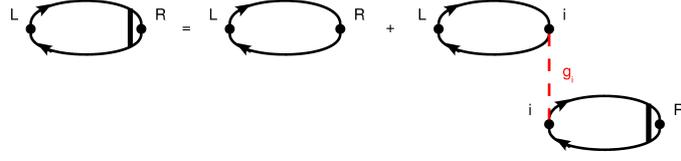


FIG. 2.12 – Equation de Bethe-Salpeter associée à la probabilité quantique de propagation électronique.

$$I_{\rightarrow i} = \frac{e}{h} \left\{ \frac{1}{g_i} (\mu_i - \mu_R) - \sum_{j=1, j \neq i}^N T_{ij} (\mu_j - \mu_R) - T_{i0} (\mu_L - \mu_R) \right\}$$

$$\frac{1}{g_i} = 1 - R_{ii} = T_{0,i} + T_{N+1,i} + \sum_{j=1, j \neq i}^N T_{ji}$$

La condition que le courant net entrant dans chaque sonde s'annule, entraîne une relation linéaire entre les différents potentiels chimiques (μ_1, \dots, μ_N) :

$$\mu_i - \mu_R = \sum_{j=1}^N [W^{-1}]_{ij} T_{j0} (\mu_L - \mu_R)$$

$$[W]_{ij} = \frac{1}{g_i} \delta_{ij} - T_{ij} (1 - \delta_{ij})$$

où l'on a introduit la matrice symétrique W des facteurs de transmission du système. Le courant total traversant le système s'exprime alors selon :

$$I = \frac{e}{h} \left\{ T_{N+1,0} (\mu_L - \mu_R) + \sum_{i=1}^N T_{N+1,i} (\mu_i - \mu_R) \right\}$$

On peut réécrire l'équation précédente sous la forme[27] :

$$I = \frac{e}{h} T_{eff} (\mu_L - \mu_R)$$

$$T_{eff} = T_{N+1,0} + \sum_{i=1}^N T_{N+1,i} [W^{-1}]_{ij} T_{j0}$$

On montre simplement que le développement en série de g_i du coefficient de transmission effectif (voir paragraphe précédent pour le cas $N = 2$, la généralisation au cas N quelconque étant immédiate) est donné par :

$$T_{eff;N+1,0} = T_{N+1,0} + \sum_{i=1, i \neq 0}^N T_{N+1,i} g_i T_{i0}$$

$$+ \sum_{i=1, i \neq 0}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N T_{N+1,i} g_i T_{ij} g_j T_{j0}$$

$$+ \dots$$

On peut écrire une équation intégrale équivalente :

$$T_{eff;N+1,0} = T_{N+1,0} + \sum_{i=1, i \neq 0}^N T_{N+1,i} g_i T_{eff;i,0}$$

$$T_{eff;i,0} = T_{i,0} + \sum_{j=1, j \neq i}^N T_{i,j} g_j T_{eff;j,0}$$

Le facteur de transmission généralisé est donc la somme d'une contribution cohérente et d'une contribution incohérente (permettant d'assurer la conservation du courant), et s'exprime comme la solution d'une équation intégrale de type Bethe-Salpeter (Fig.2.12) couplant (de manière auto-consistante) tous les facteurs $T_{eff;i,0}$ entre eux par le biais du facteur g_i . La résolution du problème de transport en présence d'un mécanisme inélastique perdant la mémoire de la phase électronique nécessite donc tout d'abord de calculer l'ensemble des facteurs de transmission T_{ij} du système total (avec électrodes et sondes incluses), puis de résoudre une équation intégrale du type ci-dessus. Cette équation décrit une marche aléatoire pour une probabilité quantique de propagation. Aux échelles de temps courts (faibles longueurs) la partie cohérente du transport domine. Aux échelle de temps longs (grandes longueurs) la partie incohérente associée à un transport séquentiel quasi-classique domine (la partie cohérente étant exponentiellement amortie). L'échelle de temps caractéristique de la frontière des deux régimes est donnée par un temps de collision inélastique τ_{in} (précisé dans le paragraphe suivant). Le formalisme de d'Amato-Pastawski permet de réaliser de manière phénoménologique (introduction d'un temps de collision inélastique phénoménologique) le cross-over entre un régime de transport cohérent et incohérent. Une revue extensive de ce formalisme, sa connection avec le formalisme de Keldysh, ainsi que les cas asymptotiques importants sont présentés dans les articles de Pastawski [29, 30]. En particulier, les régimes de transport balistiques, de localisation faible et forte sont bien décrits par cette équation.

2.4.3 Un modèle hamiltonien simple :

Dans cette section, nous redécrivons les résultats importants de l'article de d'Amato-Pastawski [27], où un modèle hamiltonien simple est utilisé : des self énergies équivalentes aux sondes de Büttiker sont introduites le long du système $i \in [|1, N|]$:

$$\Sigma_i^{(R)}(E) = -i\eta$$

$$\eta = \frac{\hbar}{2\tau_{in}(E)}$$

où τ_{in} est un taux de collision inélastique déterminé de manière microscopique (ici choisi comme paramètre). On considère un couplage infinitésimal des sondes de Büttiker au système, *c.a.d* $\eta \rightarrow 0$ (en particulier $\eta = \frac{1}{15}t$ sur la figure Fig.2.13) et on calcule les facteurs de transmission généralisés à partir de la formule de Fisher et Lee ([14]) :

$$T_{ij}(E) = \Gamma_i(E)\Gamma_j(E)|G_{i,j}^{(R)}(E)|^2$$

Chaîne 1D N=201sites. Buttiker probes avec $L_{in}=15a$: $\eta_{probe}=1/15$

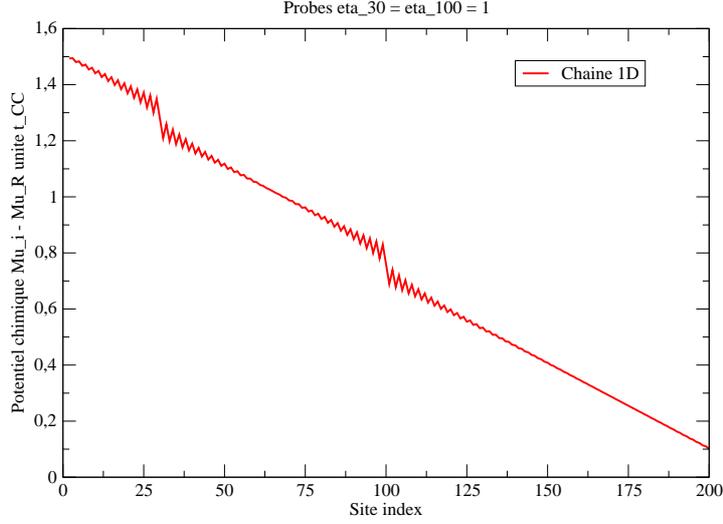


FIG. 2.13 – Potentiels chimiques $\mu_i - \mu_R$ pour une chaîne 1D avec des sondes de Büttiker faiblement couplées $\eta = \frac{1}{15}t$ (correspondant à $L_{in} = 15a$), sauf sur les sites 30 et 100 où les sondes sont fortement couplées $\eta = t$.

Transport chaîne 1D. Ncellules=25. $W = \text{sqrt}(5)$.

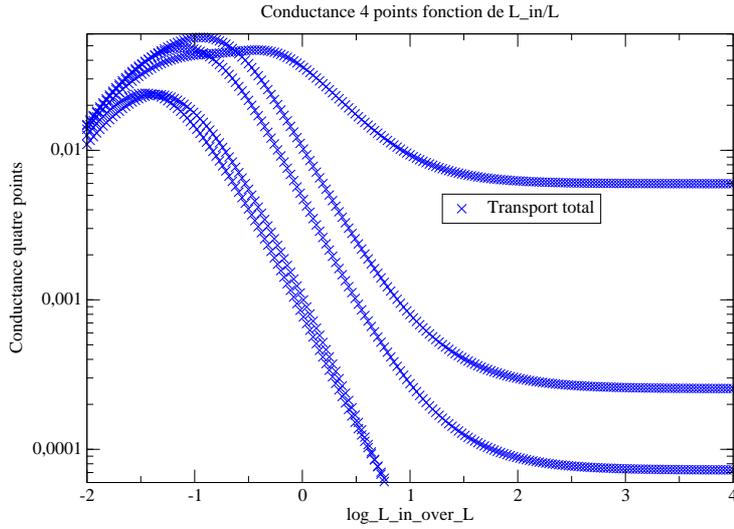


FIG. 2.14 – Conductance quatre points en fonction de $\frac{L_{in}}{L}$ pour une chaîne 1D fortement désordonnée $\xi \approx 12a$.

où les fonctions de Green retardées $G_{i,j}^{(R)}(E)$ sont les fonctions de Green du système renormalisé par les électrodes et les sondes de Büttiker. Formellement, ceci revient à prendre le prolongement analytique $E^+ = E + i\eta$ des fonctions de Green sans sonde de Büttiker. L'équation de Bethe-Salpeter est ensuite résolue numériquement de manière exacte et itérative. Lorsque l'intensité du désordre est nulle, la chute de potentiel déterminée de manière auto-consistante est linéaire entre les électrodes gauche et droite avec une pente proportionnelle à $\frac{a}{L_{in}}$, où $L_{in} = v(E)\tau_{in}$ est la longueur de collision inélastique (seule longueur de transport caractéristique). Le facteur de transmission effectif solution de l'équation de Bethe-Salpeter est donné à l'ordre le plus bas en $\frac{a}{L_{in}}$ par :

$$T_{eff} = \frac{1}{1 + \frac{L}{2L_{in}}}$$

Si l'on ajoute deux sondes fortement couplée à la chaîne(Fig.2.13), cette approximation linéaire n'est valide qu'à partir d'une distance $L_c > L_{in}$ par rapport aux contacts fortement couplés. Au niveau des contacts $L_c \leq L_{in}$, les potentiels chimiques sont fortement perturbés(chute de potentiel abrupte associée à une résistance de contact) et présentent des oscillations de type oscillations de Friedel de période caractéristique L_{in} . Par la suite, nous considérons le cas de sonde couplées de manière infinitésimales et nous intéressons à l'effet d'un désordre de type Anderson et d'intensité $W = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (soit une longueur de localisation estimée à $\xi \approx 12a$). On représente figure Fig.2.14 l'évolution de la conductance quatre points $G_{4pts} = G_0 \frac{T_{eff}}{1-T_{eff}}$ en fonction de $\frac{L_{in}}{L}$ (transition entre régime cohérent et incohérent). La différence principale avec le cas non désordonné $W = 0$ est l'existence d'une compétition entre régimes de transport caractérisés par des longueurs caractéristiques : la longueur inélastique L_{in} (à priori différente de $v\tau_{in}$ si le système est très désordonné) et la longueur de localisation $\xi = 2l_e$. On repère deux régimes asymptotiques : le premier pour lequel $\xi < L \ll L_{in}$, est un régime de transport cohérent caractérisé par la présence d'un facteur de transmission nul presque partout, avec des pics de résonance exponentiellement fins(résonances d'Azbel caractéristiques d'un régime de localisation forte). Le deuxième régime asymptotique est un régime de transport incohérent(semi-classique) pour lequel $L_{in} < \xi < L$ et où toutes les courbes provenant de diverses résonances d'Azbel(dans le régime précédent) convergent vers une seule courbe. Cette dernière est caractérisée par la loi de Drude $G_{4pts} \approx G_0 \frac{2L_\Phi}{L}$, où la longueur de cohérence de phase L_Φ est donnée par $\frac{1}{L_\Phi} = \frac{1}{L_{in}} + \frac{1}{\xi}$. La région $\xi < L_{in} < L$ est une région intermédiaire où le comportement dépend de la résonance choisie. Il est intéressant de noter que la physique du transport, montre une richesse de régimes possibles traduisant une compétition entre processus déphasants(collisions inélastiques) et processus de rétrodiffusion élastiques(diffusion multiple sur le potentiel de désordre).

2.4.4 Quelques remarques supplémentaires :

Nous avons vu dans la partie précédente que la présence d'une petite partie imaginaire $\eta \rightarrow 0^+$ dans le hamiltonien du système pouvait être interprétée comme la présence d'un mécanisme incohérent associé à des collisions inélastiques. Dans l'étude de la théorie d'échelle de la conductance, la présence ou l'absence de cette partie imaginaire est essentielle, car détermine l'existence d'une échelle caractéristique de collision inélastique(échelle microscopique) ainsi qu'une échelle émergente associée à la longueur de cohérence de phase. De manière plus précise, Pastawski[7] évoque un changement de paradigme associé à une transition de phase, lorsque l'on considère la limite thermodynamique d'un système classique comparée à celle d'un système quantique(transition de phase quantique). Ceci se traduit dans l'étude des propriétés spectrales des systèmes désordonnés par une non uniformité de la limite thermodynamique vis à vis d'une moyenne d'ensemble $\langle \dots \rangle$ sur les configurations de désordre, soit la non commutativité des deux limites :

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \langle \lim_{L \rightarrow +\infty} \text{Im}\Sigma(E + i\eta) \rangle \\ &\neq \langle \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \lim_{L \rightarrow +\infty} \text{Im}\Sigma(E + i\eta) \rangle = 0\end{aligned}$$

Dans le deuxième cas, le spectre d'énergie à la limite localisée est purement ponctuel, donc s'annule presque partout (à l'exception d'un ensemble de mesure nulle) après moyenne sur les configurations. désordre.

2.5 Une brève conclusion :

Dans cette partie introductive de la thèse, nous avons dérivé quelques propriétés de transport des systèmes unidimensionnels. Partant de l'exemple simple de la chaîne $1D$, nous avons pu montrer qu'en dépit d'une description hamiltonienne du système élémentaire (modèle de Hückel), les régimes de transport pouvant émerger lors d'une étude d'échelle de la conductance pouvaient se montrer étonnamment riches et non triviaux. Nous avons interprété ce phénomène comme une pathologie de limite thermodynamique $L \rightarrow +\infty$, sélectionnant les degrés de liberté pertinents d'un système complexe. Par la suite, nous nous efforcerons de définir une transformation algébrique permettant de ramener l'étude des propriétés de transport des nanotubes de carbone métalliques à celle menée dans cette partie. Les limitations de cette approche seront aussi abordées et nécessiteront la mise en place d'un traitement numérique plus intensif.

Chapitre 3

De la Chaîne 1D au Nanotube de Carbone : Décomposition en Modes dans l'Espace Electronique.

Je m'oppose totalement à tout schéma conceptuel inscrivant la distribution des options sur une seule ligne et soutenant que la seule alternative à un couple de positions extrêmes est une option située quelque part entre les deux.

Stephen Jay Gould

3.1 Introduction :

Nous développons dans cette partie une technique de décomposition en modes dans l'espace électronique, permettant de passer de la dimension 1(1D) à la dimension 1^+ (quasi-1D) en utilisant une représentation intermédiaire entre l'espace du réseau direct et celui du réseau réciproque. Cette décomposition en mode permet de décomposer le hamiltonien électronique en sous-hamiltoniens irréductibles associés à un nombre quantique longitudinal bien défini. Dans le but d'introduire les particularités propres à la structure électroniques des nanotubes de carbone, nous dérivons dans une première partie la structure de bande de ces derniers, obtenue à partir de celle du graphène en utilisant l'approximation standard de repliement de zone(pour une dérivation des propriétés électroniques et des propriétés de transport des nanotubes de carbone, voir [33, 2]). Dans un second temps, nous développons la technique de décomposition en mode au problème de recherche de la structure électronique des nanotubes de carbone achiraux(armchairs et zigzag) et montrons que la structure de bande obtenue coïncide avec celle dérivée par la méthode standard de la première partie. Cette technique nous permet, dans la dernière partie consacrée aux propriétés de transport électronique des nanotubes de carbone en présence de désordre, d'obtenir des résultats analytiques ou semi-analytiques, en résolvant un modèle effectif faisant ressortir de manière claire la basse dimensionnalité(système équivalent à deux chaînes 1D découplées au voisinage du niveau de Fermi) ainsi que la symétrie de pseudo-spin[33] du réseau(associée à la symétrie de parité entre atomes inéquivalents de la maille élémentaire du graphène). La conjonction de la simplicité ainsi que

de la richesse des phénomènes physiques au sein des nanotubes de carbone fait de ces matériaux un outil intéressant et fécond sur le plan théorique comme expérimental. Par la suite, les grandeurs physiques homogènes à une énergie seront exprimées en unité du terme de saut correspondant à la liaison carbone-carbone $-t_{CC} = -2.9$ eV.

Les méthodes développées le long de cette partie nous permettent de transformer (dans certaines limites à préciser) le problème du transport dans les nanotubes de carbone en un problème effectif réduit, unidimensionnel. Les résultats de la première partie pourront alors être extensivement utilisés.

3.2 Structure électronique des nanotubes de carbone de chiralité quelconque (n_1, n_2) :

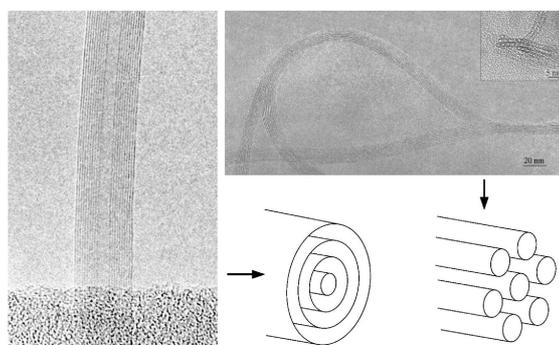


FIG. 3.1 – Image en microscopie électronique TEM de nanotubes de carbone multiparois (gauche) et monoparois arrangés en fagots (droite). Image adaptée de la référence [32].

Les nanotubes de carbone sont des structures tubulaires formées en repliant une feuille de graphène sur elle-même. L'existence de telles structures est attribuée à Iijima [34] en 1991. Cependant, des dernières ont été observées dès 1952 [35] (pour une revue de l'histoire de la découverte des nanotubes de carbone voir la référence [36]). Les nanotubes de carbone sont obtenus sous forme de nanotubes multi-feuillets ou de simple-feuillets arrangés en fagots (voir Fig. 3.1). Pour une description des méthodes de synthèse ainsi que des propriétés physiques des nanotubes de carbone, voir la référence [37]. Nous nous intéressons dans cette partie à la dérivation de la structure électronique des nanotubes de carbone simple-feuillets. Ces derniers présentent une diversité de configurations associées à la manière de replier la feuille de graphène sur elle-même. Un grand nombre d'atomes peuvent alors être présents dans la maille élémentaire, rendant plus difficile la dérivation de la structure électronique adaptée aux symétries du tube (pour une méthode générique de recherche de la structure électronique basée sur l'utilisation d'opérateurs infinitésimaux hélicoïdaux, voir [5]). L'approche la plus simple pour dériver la structure électronique consiste à utiliser la méthode de repliement de zone (valable lorsque les effets de courbure sont négligeables), consistant à replier la feuille de graphène sur elle-même en imposant des conditions aux limites périodiques à la fonction d'onde (confinement transverse).

3.2.1 Structure de bande du graphène :

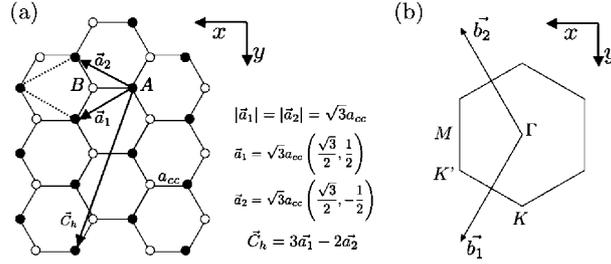


FIG. 3.2 – Réseaux direct(a) et réciproque(b) du graphène. Adapté de la référence [2].

Dans cette partie, on se propose de dériver la structure de bande(dérivée pour la première fois par Wallace[38]) du graphène. Le système cristallin est constitué d'atomes de carbones placés sur les noeuds d'un réseau bi-dimensionnel hexagonal à deux atomes par maille inéquivalents notés $\{A, B\}$ (Fig.3.2-a). Le réseau direct \mathcal{R} est engendré par les deux vecteurs primitifs $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$ vérifiant :

$$\begin{aligned} \|\vec{a}_1\| &= \|\vec{a}_2\| = a \\ \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 &= \mathcal{V}_{\mathcal{R}} \vec{e}_z \\ \mathcal{V}_{\mathcal{R}} &= a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \\ a &= a_{CC} \sqrt{3} \end{aligned}$$

où $a_{CC} = 1.42\text{\AA}$ est la longueur de la liaison C-C et $\mathcal{V}_{\mathcal{R}}$ le volume du réseau direct. Le réseau réciproque $\mathcal{R}\mathcal{R}$ quant à lui, est engendré par les deux vecteurs primitifs $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2\}$ (Fig.3.2-b) vérifiant :

$$\begin{aligned} \|\vec{b}_1\| &= \|\vec{b}_2\| = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \\ \vec{b}_1 \times \vec{b}_2 &= \mathcal{V}_{\mathcal{R}\mathcal{R}} \vec{e}_z \\ \mathcal{V}_{\mathcal{R}\mathcal{R}} &= \frac{8\pi^2}{a^2\sqrt{3}} \end{aligned}$$

où $\mathcal{V}_{\mathcal{R}\mathcal{R}}$ est le volume du réseau réciproque. Les vecteurs primitifs du réseau réciproque peuvent s'exprimer en fonction des vecteurs primitifs du réseau direct :

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{4\pi}{3a^2} \{2\vec{a}_1 - \vec{a}_2\} \\ \vec{b}_2 &= \frac{4\pi}{3a^2} \{-\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2\} \end{aligned}$$

Une fois déterminées les caractéristiques des réseaux directs et réciproques, on peut rechercher la structure électronique du graphène dans l'approximation de type liaisons fortes à une orbitale p_z par site. On note $-t_{CC} = -2.9$ eV l'intégrale de saut entre plus proches voisins, et $\{|A, \vec{R}\rangle, |B, \vec{R}\rangle\}$ les orbitales atomiques p_z localisées sur les atomes $\{A, B\}$ de la maille $\vec{R} \in \mathcal{R}$.

On recherche une fonction de Bloch moléculaire (possédant la périodicité du réseau), sous la forme :

$$\begin{aligned} |\vec{k}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \{c_A(\vec{k})|A, \vec{R}\rangle + c_B(\vec{k})|B, \vec{R}\rangle\} \\ H|\vec{k}\rangle &= E(\vec{k})|\vec{k}\rangle \end{aligned}$$

La projection de l'équation de Schrödinger indépendante du temps donne une équation de Schrödinger effective moléculaire à résoudre pour chaque point \vec{k} :

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) \begin{bmatrix} c_A(\vec{k}) \\ c_B(\vec{k}) \end{bmatrix} &= H_{eff}(\vec{k}) \begin{bmatrix} c_A(\vec{k}) \\ c_B(\vec{k}) \end{bmatrix} \\ H_{eff}(\vec{k}) &= \begin{bmatrix} 0 & -t_{CC}f(\vec{k}) \\ -t_{CC}f(\vec{k})^* & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

où le facteur de structure est donné par :

$$f(\vec{k}) = 1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}$$

Les valeurs propres et vecteurs propres sont aisément calculables analytiquement. On trouve deux valeurs propres :

$$\begin{aligned} E_\eta(\vec{k}) &= \eta t_{CC} |f(\vec{k})| \\ &= \eta t_{CC} \left\{ 1 + 4 \cos^2\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_1}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_2}{2}\right) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)) \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

où $\eta = \pm 1$ labelle les deux bandes obtenues. Les vecteurs propres associés sont donnés par :

$$\begin{bmatrix} c_{A,\eta}(\vec{k}) \\ c_{B,\eta}(\vec{k}) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} e^{i\frac{\phi(\vec{k})}{2}} \\ -\eta e^{-i\frac{\phi(\vec{k})}{2}} \end{bmatrix}$$

où la phase est par définition $\phi(\vec{k}) = \frac{f(\vec{k})}{|f(\vec{k})|}$. On en déduit les ondes de Bloch diagonalisant le hamiltonien du cristal :

$$|\vec{k}, \eta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left\{ e^{i\frac{\phi(\vec{k})}{2}} |A, \vec{R}\rangle - \eta e^{-i\frac{\phi(\vec{k})}{2}} |B, \vec{R}\rangle \right\}$$

La bande $\eta = -1$ est une bande π (associée à une bande moléculaire liante, symétrique) et $\eta = +1$ est une bande π^* (associée à une bande moléculaire anti-liante, anti-symétrique). Le niveau de Fermi du graphène (niveau de demi-remplissage) est obtenu en remplissant tous les états de la bande π jusqu'à l'énergie de Fermi $E_F = 0$. La surface de Fermi est constituée de deux points $\{\vec{K}, \vec{K}'\}$ inéquivalents donnés par :

$$\begin{aligned}\vec{K} &= \frac{1}{3}\{\vec{b}_1 + 2\vec{b}_2\} \\ \vec{K}' &= \frac{1}{3}\{2\vec{b}_1 + \vec{b}_2\}\end{aligned}$$

La première zone de Brillouin(Fig.3.2-b) est alors constituée par un hexagone dont les côtés sont générés par les points (\vec{K}, \vec{K}') . Il est intéressant de remarquer que la surface de Fermi est discrète, et qu'au niveau des points $\{\vec{K}, \vec{K}'\}$ le facteur de structure s'annule, *c.a.d* $f(\vec{K}) = f(\vec{K}') = 0$. La phase $\phi(\vec{k})$ n'est alors pas définie en ces points et la fonction d'onde de Bloch présente une anomalie(elle est non définie aux points $\{\vec{K}, \vec{K}'\}$). Certaines propriétés physiques intéressantes résultent de cette anomalie[33]. Il est aisé de montrer qu'au voisinage de E_F , la relation de dispersion est linéaire, avec :

$$\begin{aligned}E_\eta(\vec{k}) &= \eta \frac{a\sqrt{3}}{2} t_{CC} \|\delta\vec{k}\| + o(\|\delta\vec{k}\|) \\ \vec{k} &= \vec{K} + \delta\vec{k} \\ \vec{k} &= \vec{K}' + \delta\vec{k} \\ \|\delta\vec{k}\| &\rightarrow 0\end{aligned}$$

En développant la fonction d'onde au voisinage des points $\{\vec{K}, \vec{K}'\}$ (approximation $\vec{k} \cdot \vec{p}$ développée de manière extensive dans la référence[33]), on peut réécrire la quatre composantes de la fonction d'onde électronique sous la forme d'un bi-spineur, vérifiant une équation de Dirac[33] pour un électron de masse nulle(la courbure de bande est nulle du fait de la linéarité de la relation de dispersion). La physique de basse énergie du graphène est dominée par une symétrie de pseudo-spin(contenue dans la forme de l'équation de Dirac) associée à la symétrie de sous-réseau entre atomes $\{A, B\}$ inéquivalents. Cette symétrie relativiste est responsable des propriétés particulières de diffusion par des impuretés dans le graphène[33]. Nous ne redérivons pas ces résultats mais utiliserons une approche alternative reproduisant ces derniers(voir la partie consacrée à la décomposition en modes).

3.2.2 Structure de bande d'un nanotube quelconque (n_1, n_2) :

Un nanotube (n_1, n_2) est défini par un vecteur chiral \vec{C}_h correspondant à la manière d'enrouler une feuille de graphène sur elle-même(voir Fig.3.3) afin de générer un tube cylindrique de rayon r . Par définition \vec{C}_h est un vecteur du réseau direct \mathcal{R} connectant deux sites équivalents, *c.a.d* repliés l'un sur l'autre. Par définition, les indices (n_1, n_2) sont les coefficients entiers définissant le vecteur \vec{C}_h dans la base des vecteurs primitifs du réseau \mathcal{R} , soit :

$$\vec{C}_h = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$$

Par construction, la norme de ce vecteur est égale au périmètre du tube, soit :

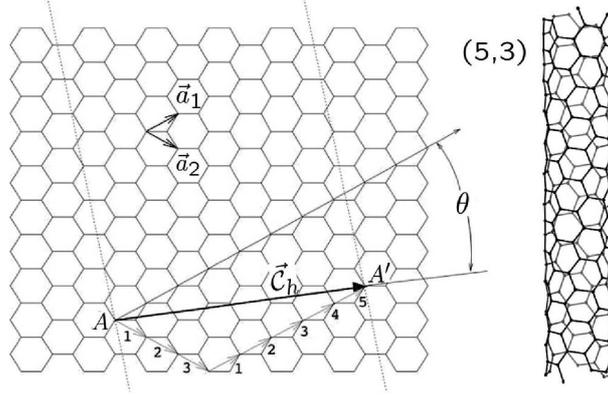


FIG. 3.3 – Méthode de repliement de zone. Adapté de la référence [2].

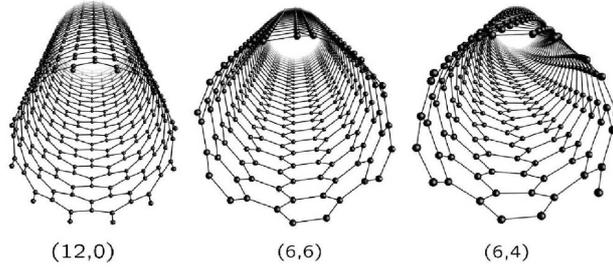


FIG. 3.4 – Structures atomiques de nanotubes achiraux et chiraux. De gauche à droite : nanotube zigzag (12, 0), armchair (6, 6) et chiral (6, 4). Adapté de la référence [2].

$$\begin{aligned}\|\vec{C}_h\| &= 2\pi r \\ &= a\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2}\end{aligned}$$

On remarque de plus que toutes les possibilités de chiralité sont générées pour un angle θ_h entre \vec{a}_1 et \vec{C}_h compris dans l'intervalle $[0, \frac{\pi}{6}]$. Ce choix de l'angle chiral, réduit d'autant le choix des indices (on évite un choix redondant). Les tubes achiraux (voir Fig.3.4) correspondent au cas $\theta_h = 0$ (nanotube $(n, 0)$ zigzag) et $\theta_h = \frac{\pi}{6}$ (nanotube armchair (n, n)). Une fois défini le vecteur chiral \vec{C}_h , le tube est pleinement spécifié. On en déduit la direction de l'axe longitudinal du nanotube, ainsi que la période de la cellule élémentaire. Ces deux quantités sont générées par un vecteur \vec{T}_h , orthogonal à \vec{C}_h et de norme donnée par la période minimale de la cellule élémentaire du tube. Soit le vecteur unitaire \vec{n} faisant avec \vec{C}_h un angle de $\frac{\pi}{2}$. Par définition :

$$\begin{aligned}\vec{n} &= \frac{1}{\|\vec{C}_h\|} \vec{e}_z \times \vec{C}_h \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}\|\vec{C}_h\|} \{-(n_1 + 2n_2)\vec{a}_1 + (2n_1 + n_2)\vec{a}_2\} \\ \vec{T}_h &= \|\vec{T}_h\| \vec{n}\end{aligned}$$

La période minimale $\|\vec{T}_h\|$ est telle que \vec{T}_h est le plus petit vecteur appartenant au réseau direct \mathcal{R} colinéaire avec \vec{n} , *c.a.d* dont les coordonnées n'ont pas de diviseur commun. On trouve alors :

$$\vec{T}_h = \frac{1}{\text{pgcd}(n_1 + 2n_2, 2n_1 + n_2)} \{-(n_1 + 2n_2)\vec{a}_1 + (2n_1 + n_2)\vec{a}_2\}$$

$$\|\vec{T}_h\| = \frac{\sqrt{3}\|\vec{C}_h\|}{\text{pgcd}(n_1 + 2n_2, 2n_1 + n_2)}$$

où $\text{pgcd}(\cdot, \cdot)$ désigne le plus grand commun diviseur des deux nombres entiers placés entre parenthèses. Le réseau direct du nanotube (n_1, n_2) (avant repliement de zone) est donc engendré par les deux vecteurs $\{\vec{C}_h, \vec{T}_h\}$ et sera noté $\mathcal{R}_{(n_1, n_2)}$. Le volume de la cellule élémentaire noté $\mathcal{V}_{(n_1, n_2)}$, s'en déduit aisément :

$$\mathcal{V}_{(n_1, n_2)} = \frac{a^2\sqrt{3}}{\text{pgcd}(n_1 + 2n_2, 2n_1 + n_2)} \{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2\}$$

Le nombre d'atomes dans la cellule élémentaire N_h s'obtient alors comme :

$$N_h = \frac{\mathcal{V}_{(n_1, n_2)}}{\mathcal{V}_{\mathcal{R}}}$$

$$= \frac{4\{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2\}}{\text{pgcd}(n_1 + 2n_2, 2n_1 + n_2)}$$

Le nombre d'atomes par maille peut donc être élevé pour une chiralité arbitraire. Le réseau réciproque associé (avant repliement de zone), noté $\mathcal{RR}_{(n_1, n_2)}$, est engendré par les deux vecteurs $\{\vec{D}_h, \vec{G}_h\}$:

$$\vec{D}_h = \frac{2\pi}{\|\vec{C}_h\|^2} \vec{C}_h$$

$$= \frac{a^2}{2\|\vec{C}_h\|^2} \{(2n_1 + n_2)\vec{b}_1 + (n_1 + 2n_2)\vec{b}_2\}$$

$$\vec{G}_h = \frac{2\pi}{\|\vec{T}_h\|^2} \vec{T}_h$$

$$= \frac{a^2 \text{pgcd}(n_1 + 2n_2, 2n_1 + n_2)}{2\|\vec{C}_h\|^2} \{-n_2\vec{b}_1 + n_1\vec{b}_2\}$$

La méthode de repliement de zone consiste à rechercher des solutions propres du hamiltonien électronique du tube (n_1, n_2) à partir de la fonction de Bloch du graphène $\langle \vec{x} | \vec{k}, \eta \rangle$. Cette dernière vérifie le théorème de Bloch :

$$\langle \vec{x} | \vec{k}, \eta \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} u_{\vec{k}}(\vec{x})$$

où $u_{\vec{k}}(\vec{x})$ est une fonction ayant la période du réseau direct du graphène \mathcal{R} . Lorsque la feuille de graphène est repliée sur elle-même selon le vecteur \vec{C}_h , la fonction de Bloch construite, doit rester monovaluée, soit :

$$\langle \vec{x} + \vec{C}_h | \vec{k}, \eta \rangle = \langle \vec{x} | \vec{k}, \eta \rangle$$

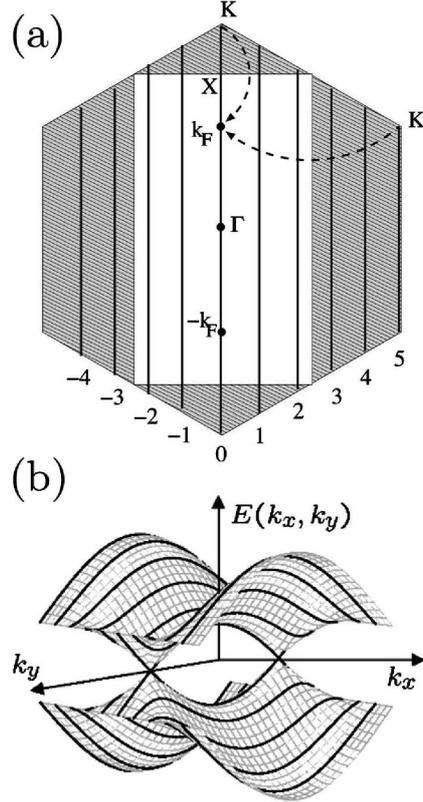


FIG. 3.5 – (a) Méthode de repliement de zone sur la première zone de Brillouin pour un nanotube (5,5). Les points \vec{k} accessibles sont représentés par une ligne continue. (b) Effet du repliement de zone pour la structure de bande du même nanotube obtenue à partir de celle du graphène. Adapté de la référence [2].

La conjonction de cette propriété avec celle induite par le théorème de Bloch implique :

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}\cdot\vec{C}_h} &= 1 \\ \vec{k}\cdot\vec{C}_h &= q2\pi; q \in \mathbb{Z} \end{aligned}$$

Autrement dit la composante du vecteur \vec{k} colinéaire à \vec{C}_h est quantifiée. Ceci traduit le confinement (conditions aux limites périodiques) de la fonction d'onde électronique selon la direction transverse au tube. De manière générique, tout vecteur \vec{k} de l'espace réciproque se décompose selon (Fig3.5-a) :

$$\begin{aligned} \vec{k} &= q\vec{D}_h + k\frac{\vec{G}_h}{\|\vec{G}_h\|} \\ q &\in \mathbb{Z} \\ k &\in \mathbb{R} \end{aligned}$$

Après repliement de zone, la structure de bande du nanotube est une structure en sous-bandes (quasi-unidimensionnelle), obtenue à partir de celle du graphène en imposant une condition de quantification du vecteur d'onde transverse (Fig3.5-b) :

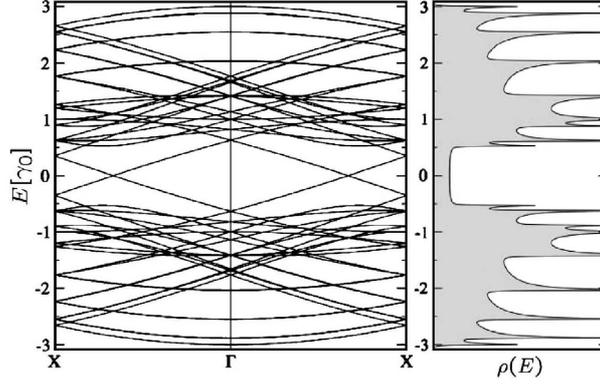


FIG. 3.6 – Structure de bande d'un nanotube chiral métallique (8, 2) et densité d'états en énergie associée. Adapté de la référence [2].

$$\begin{aligned}
E_{\eta,q}(k) &= \eta t_{CC} \left\{ 1 + 4 \cos^2 \left[\frac{\pi a^2}{2C_h^2} \left(q(2n_1 + n_2) - n_2 \text{pgcd}(n_1 + 2n_2, 2n_1 + n_2) \frac{k}{G_h} \right) \right] \right. \\
&+ 4 \cos^2 \left[\frac{\pi a^2}{2C_h^2} \left(q(n_1 + 2n_2) + n_1 \text{pgcd}(n_1 + 2n_2, 2n_1 + n_2) \frac{k}{G_h} \right) \right] \\
&+ \left. 2 \cos^2 \left[\frac{\pi a^2}{2C_h^2} \left(q(n_1 - n_2) + (n_1 + n_2) \text{pgcd}(n_1 + 2n_2, 2n_1 + n_2) \frac{k}{G_h} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \\
\eta &= \pm 1 \\
q &\in \mathbb{Z} \\
k &\in \mathbb{R}
\end{aligned}$$

L'approximation de repliement de zone a l'avantage d'être physiquement transparente. Elle a cependant l'inconvénient majeur de construire une représentation non adaptée aux symétries du nanotubes (voir Ref.[5]). Nous cherchons par la suite à préciser le caractère métallique ou semi-conducteur du nanotube (n_1, n_2) . De manière évidente, deux cas s'imposent. Soit les points k admis pour les sous-bandes q rencontrent un point $\{\vec{K}, \vec{K}'\}$ de la première zone de Brillouin du graphène et le nanotube considéré est métallique (on montre que la densité d'états locale à E_F est non nulle [33]), soit ils ne rencontrent aucun de ces points, et le nanotube est semi-conducteur. On montre simplement qu'une condition nécessaire et suffisante pour que le tube (n_1, n_2) soit métallique (Fig.3.6) est que :

$$n_1 - n_2 \equiv 0[3]$$

Ainsi la nature métallique ou semi-conducteur du tube dépend de sa chiralité. De plus, statistiquement (condition de divisibilité par 3 précédente), un tiers des nanotubes sont métalliques, les deux tiers restant étant semi-conducteurs. Il est intéressant de remarquer que les points $\{\vec{K}, \vec{K}'\}$ du graphène sont transformés après repliement de zone en les points $\{k(\vec{K}), k(\vec{K}')\}$ des sous-bandes $\{q(\vec{K}), q(\vec{K}')\}$, donnés pour un tube métallique par :

$$\begin{aligned}
q(\vec{K}) &= \frac{2n_1 + n_2}{3} \\
k(\vec{K}) &= -n_2 \frac{G_h}{\text{pgcd}(n_1 + 2n_2, 2n_1 + n_2)} [G_h] \\
q(\vec{K}') &= \frac{n_1 + 2n_2}{3} \\
k(\vec{K}') &= n_1 \frac{G_h}{\text{pgcd}(n_1 + 2n_2, 2n_1 + n_2)} [G_h]
\end{aligned}$$

La distance entre points $\{K, K'\}$ correspondant à la surface de Fermi(1D) est modifiée par la chiralité du tube métallique considéré selon :

$$k(\vec{K}') - k(\vec{K}) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}C_h}(n_1 + n_2)[G_h]$$

Au voisinage des points $\{K, K'\}$, la relation de dispersion est aussi linéaire (voir partie sur le graphène) :

$$\begin{aligned}
E_\eta(k) &= \eta \frac{a\sqrt{3}}{2} t_{CC} |\delta k| + o(|\delta k|) \\
k &= K + \delta k \\
k &= K' + \delta k \\
|\delta k| &\rightarrow 0
\end{aligned}$$

Les propriétés de pseudo-spin du graphène se retrouvent dans le cas des nanotubes de carbone métalliques et se traduisent par des règles de sélection particulières si l'on ajoute un potentiel de désordre dans le système[33](rendant le système faiblement sensible à la rétro-diffusion élastique). Dans le cas où le tube est semi-conducteur, *c.a.d* $n_1 - n_2 \equiv 1, 2[3]$, il n'existe pas de sous-bande interceptant les points $\{K, K'\}$. Le système présente un gap que nous allons évaluer. Pour se faire, prenons l'exemple concret $n_1 - n_2 = 1 + 3p$ où p est un entier et considérons le point K . La bande $q_m = \frac{2n_1 + n_2}{3} = n_1 - p - \frac{1}{3}$ n'est pas définie. Pour toute sous-bande (η, q) , on obtient au voisinage du point K (voir partie sur le graphène) :

$$\begin{aligned}
E_{\eta,q}(k) &= \eta \frac{a\sqrt{3}}{2} t_{CC} \sqrt{[q - (n_1 - p) + \frac{1}{3}]^2 D_h^2 + \delta k^2} \\
k &= K + \delta k \\
|\delta k| &\rightarrow 0
\end{aligned}$$

La bande de valence est obtenue pour $(\eta = -1, q = n_1 - p)$ et la bande de conduction pour $(\eta = +1, q = n_1 - p)$. On obtient alors le gap du semi-conducteur :

$$\begin{aligned}
E_g &= E_{\eta=+1, q=n_1-p}(K) - E_{\eta=-1, q=n_1-p}(K) \\
&= \frac{at_{CC}}{\sqrt{3}} D_h \\
&= \frac{at_{CC}}{\sqrt{3}} \frac{2\pi}{C_h}
\end{aligned}$$

La largeur du gap est inversement proportionnelle au rayon du tube[33].

3.3 Décomposition en modes pour un nanotube de carbone armchair (n, n) :

On s'intéresse dans cette partie à la structure électronique des nanotubes de carbone armchair (n, n) . Plutôt que de dériver cette dernière à l'aide de la méthode de repliement de zone développée dans le paragraphe précédent, nous allons employer une démarche basée sur une décomposition en modes dans l'espace électronique. Cette dernière a été dérivée pour la première fois dans la référence [39] et appliquée à l'étude du couplage électron-phonon au sein des nanotubes de carbone armchair dans la référence [40] (voir la dernière partie de cette thèse). L'idée essentielle est de remarquer qu'un nanotube de carbone a une structure électronique en sous-bandes, chaque sous-bande correspondant à une représentation du groupe de symétrie du réseau cristallin (voir à cet effet la référence [37]). Lorsque le nanotube considéré est achiral (ce qui est le cas du nanotube armchair), le groupe de symétrie associé est simple, et correspond aux modes électroniques de nombre quantique transverse déterminé. Le principe de la décomposition en modes est alors d'effectuer un changement de base unitaire permettant de décomposer le hamiltonien électronique initial en une somme de sous-hamiltoniens irréductibles indépendants (recherche de la représentation adaptée aux symétries du tube). La structure de sous-bandes générée par ces modes peut alors être obtenue par transformée de Fourier, et coïncide avec celle dérivée dans la partie précédente. Le schéma de la démarche effectuée est alors la suivante :

$$\{\text{Espace réel}\} \rightarrow \{\text{Espace des modes}\} \rightarrow \{\text{Espace réciproque}\}$$

3.3.1 Hamiltonien dans l'espace réel électronique :

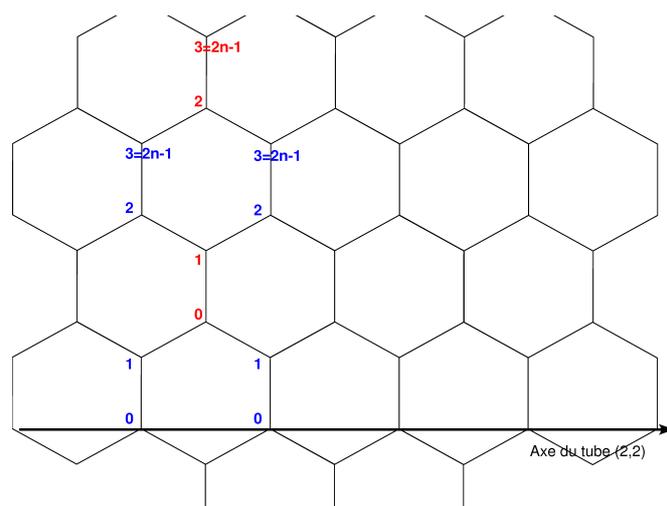


FIG. 3.7 – Indexation des sites atomiques d'un tube armchair $(2, 2)$. On représente la cellule unitaire du tube comportant deux couches inéquivalentes numérotées 1 (en bleu) et 2 (en rouge).

Nous choisissons d'écrire explicitement le hamiltonien d'un nanotube armchair (n, n) parfait et infini dans une base d'orbitales atomiques localisées. Lorsque le rayon du tube est assez grand pour que les effets de courbure

soient négligeables (pour une description des effets de courbure dans les nanotubes de petit rayon, voir [41]), une base à une orbitale par site atomique (orbitale p_z orthogonale à la surface du tube) est suffisante pour reproduire la structure de bande à basse énergie. Nous prendrons comme référence des énergies, le point de neutralité de charge (CNP) correspondant au niveau de Fermi (point de demi-remplissage) et nous supposons une interaction plus proches voisins avec un recouvrement orthogonal (approximation de Hückel).

Dans cette base simple, le hamiltonien du tube armchair (n, n) parfait est généré par une liste de hamiltoniens intracouche et intercouches de même dimension $2n \times 2n$. La cellule unité de longueur $a = a_{CC}\sqrt{3}$ ($a_{CC} = 1.42\text{\AA}$ est la longueur de la liaison carbone-carbone), est composée de deux hamiltoniens intracouche notés $\{H_1, H_2\}$ et de deux hamiltoniens intercouches notés $\{C_1, C_2\}$. Le réseau direct est donc engendré par le vecteur primitif $a\vec{z}$ où \vec{z} est la direction longitudinale du tube. Le réseau réciproque est quant à lui engendré par le vecteur $(2\pi/a)\vec{z}$ et la première zone de Brillouin (ZB) est donnée par l'intervalle $[-\pi/a, \pi/a[$ dans l'espace k .

Nous choisissons une indexation des orbitales atomiques (Fig.3.7) unique à une transformation unitaire près (correspondant à une permutation quelconque des indices atomiques) pour laquelle les matrices correspondant aux hamiltoniens de la cellule élémentaire s'écrivent (en unité du terme de saut $-t_{CC}$) :

$$H_1 = H_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & & \\ 1 & 0 & 0 & \dots & & \\ & & \dots & & & \\ & & & \dots & & \\ 0 & \dots & & & 0 & 1 \\ 0 & \dots & & & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_1 = C_2^t = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dots & & 0 & 1 \\ 1 & 0 & \dots & & & \\ & & \dots & & & \\ & & & \dots & & \\ 0 & \dots & & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \dots & & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

La relation de symétrie entre les deux matrices de couplage intercouches $C_1 = C_2^t$ joue un rôle fondamental (explicité plus loin) dans la structure électronique des tubes armchair. Elle conserve la symétrie de parité entre les deux atomes de carbone $\{A, B\}$ inéquivalents de la maille élémentaire du graphène, symétrie à l'origine de la dégénérescence des deux sous-bandes métalliques au CNP.

3.3.2 Propriétés spectrales des matrices de couplage intercouches :

Nous remarquons la propriété suivante : les matrices $\{C_1, C_2\}$ commutent entre elles. Nous pouvons donc construire une base commune de vecteurs propres ainsi que diagonaliser simultanément les deux matrices (ces deux matrices ne sont pas symétriques réelles mais sont tout de même diagonalisables). Pour ce faire, nous introduisons l'ensemble des racines $2n^{\text{ième}}$ de

l'unité, noté $\mathcal{U}_{2n} = \{\lambda_q = e^{i\frac{q\pi}{n}}; q \in [0, 2n-1]\}$ ainsi que la matrice de passage P ayant pour éléments de matrice $[P]_{qr} = \frac{1}{\sqrt{2n}}\lambda_{-q}^r$. On remarque aisément que \mathcal{U}_{2n} coïncide avec le spectre de C_1 et que P est la transformation unitaire permettant de diagonaliser C_1 (la structure de sous-bandes du nanotube armchair (n, n) forme donc une représentation du groupe commutatif \mathcal{U}_{2n}). Les matrices de couplage intercouches sont simultanément diagonalisables et s'écrivent dans leur base commune de vecteurs propres notée $\{[\hat{x}_r]_q = [P]_{qr}\}$:

$$\begin{aligned}\tilde{C}_1 &= P^\dagger C_1 P = \text{diag}(\lambda_0, \dots, \lambda_{2n-1}) \\ \tilde{C}_2 &= \tilde{C}_1^*\end{aligned}$$

Les valeurs propres de C_1 ont une propriété de symétrie additionnelle : $\forall q \in [0, 2n-1]; \lambda_{n+q} = -\lambda_q$, permettant de les classer en paires $\{q, n+q\}$; $\forall q \in [0, n-1]$. On montre dans la partie suivante que les hamiltoniens intracouche $\{H_1, H_2\}$ sont stables dans le sous-espace engendré par chacune de ces paires de valeurs propres. Autrement dit, le hamiltonien peut être décomposé en n hamiltoniens irréductibles indépendants, correspondant aux modes transverses $q = 0, \dots, n-1$.

3.3.3 Transformation unitaire des matrices de couplage intracouche :

Avant de rechercher l'expression des matrices $\{\tilde{H}_1, \tilde{H}_2\}$ transformées des matrices $\{H_1, H_2\}$ par la transformation unitaire P , nous dériverons quelques propriétés algébriques préliminaires nécessaires. La première propriété concerne de manière générale les matrices tridiagonales par bloc. Notons :

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_1 & C_1 & 0 \\ 0 & C_1^t & H_2 & C_2 \\ 0 & 0 & C_2^t & \dots \end{bmatrix}$$

l'expression générale du hamiltonien tridiagonal par bloc du nanotube armchair parfait infini et :

$$\mathcal{P} = \begin{bmatrix} \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots \end{bmatrix}$$

le prolongement de la transformation unitaire P à l'ensemble des couches du réseau direct. On montre aisément que la matrice transformée $\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{P}^\dagger \mathcal{H} \mathcal{P}$ de \mathcal{H} par \mathcal{P} a la même forme que \mathcal{H} en remplaçant chaque sous-matrice par sa transformée par P :

$$\tilde{\mathcal{H}} = \begin{bmatrix} \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{H}_1 & \tilde{C}_1 & 0 \\ 0 & \tilde{C}_1^* & \tilde{H}_2 & \tilde{C}_2 \\ 0 & 0 & \tilde{C}_2^* & \dots \end{bmatrix}$$

Autrement dit, la matrice \mathcal{H} est stable par l'opération $(\tilde{\cdot})$. Cette propriété permet de démontrer la stabilité des matrices intra-intercouche(s) par l'opération

($\tilde{\cdot}$).

La deuxième propriété concerne la famille de nombres complexes notée $S_{qr}^{kl} = \sum_{p=0}^{n-1} [\hat{x}_k]_{2p+q}^* [\hat{x}_l]_{2p+r}$. En remplaçant les composantes des vecteurs propres par leur expression, on obtient $S_{qr}^{kl} = e^{-i\frac{\pi}{n}(rl-qk)} \frac{1}{2n} \sum_{p=0}^{n-1} e^{-i\frac{2\pi}{n}(l-k)p}$, soit :

$$\begin{aligned} \forall k \in [0, n-1]; S_{qr}^{kl} &= e^{-i\frac{\pi}{n}k(r-q)} \frac{\delta_{lk} + (-1)^r \delta_{lk+n}}{2} \\ \forall k \in [n, 2n-1]; S_{qr}^{kl} &= e^{-i\frac{\pi}{n}k(r-q)} \frac{\delta_{lk} + (-1)^r \delta_{lk-n}}{2} \end{aligned}$$

Ces deux propriétés nous permettent de rechercher la transformée de la matrice intracouche \tilde{H}_1 . On montre simplement que l'élément de matrice recherché s'écrit $[\tilde{H}_1]_{ql} = S_{ql}^{01} + S_{ql}^{10}$, soit

$$\begin{aligned} \forall q \in [0, n-1]; [\tilde{H}_1]_{ql} &= \gamma_q \delta_{lq} + i\xi_q \delta_{lq+n} \\ \forall q \in [n, 2n-1]; [\tilde{H}_1]_{ql} &= \gamma_q \delta_{lq} + i\xi_q \delta_{lq-n} \end{aligned}$$

où l'on a noté $\gamma_q = \text{Re}(\lambda_q)$ et $\xi_q = \text{Im}(\lambda_q)$. Nous venons de démontrer que H_1 se décompose en n hamiltoniens irréductibles indépendants. En regroupant chaque paire de valeur propre $\{q, n+q\}$; $\forall q \in [0, n-1]$, et en notant la restriction de \tilde{H}_1 à ce sous-espace irréductible $\tilde{H}_{1(q,n+q)}$, on obtient :

$$\tilde{H}_{1(q,n+q)} = \begin{bmatrix} \gamma_q & i\xi_q \\ -i\xi_q & -\gamma_q \end{bmatrix}$$

Le cas $q = 0$ est particulier et se factorise en une matrice diagonale :

$$\tilde{H}_{1(0,n)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

3.3.4 Interprétation graphique de la décomposition en modes :

Le hamiltonien \mathcal{H} se décompose en n hamiltonien irréductibles indépendants $\tilde{\mathcal{H}} = \bigoplus_{q=0}^{n-1} \tilde{\mathcal{H}}_{(q,n+q)}$ où :

$$\tilde{\mathcal{H}}_{(q,n+q)} = \begin{bmatrix} \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{H}_{1(q,n+q)} & \tilde{C}_{1(q,n+q)} & 0 \\ 0 & \tilde{C}_{1(q,n+q)}^* & \tilde{H}_{2(q,n+q)} & \tilde{C}_{2(q,n+q)} \\ 0 & 0 & \tilde{C}_{2(q,n+q)}^* & \dots \end{bmatrix}$$

Il sera utile par la suite d'introduire une interprétation graphique à la restriction $\tilde{\mathcal{H}}_{(q,n+q)}$ du hamiltonien au mode $q \in [0, n-1]$. On distingue deux cas : $q = 0$ et $q \in [1, n-1]$.

Le cas $q = 0$ se factorise en deux hamiltoniens indépendants correspondant à deux chaînes linéaires $1D$ (Fig.3.8) notées $q = 0(n)$ et caractérisées par une énergie de site ± 1 , un terme de saut ± 1 et une constante de réseau $a/2$ valant la moitié de la constante de réseau initiale (associé à la propriété de symétrie entre atomes $\{A, B\}$ augmentant la symétrie du hamiltonien à basse énergie).

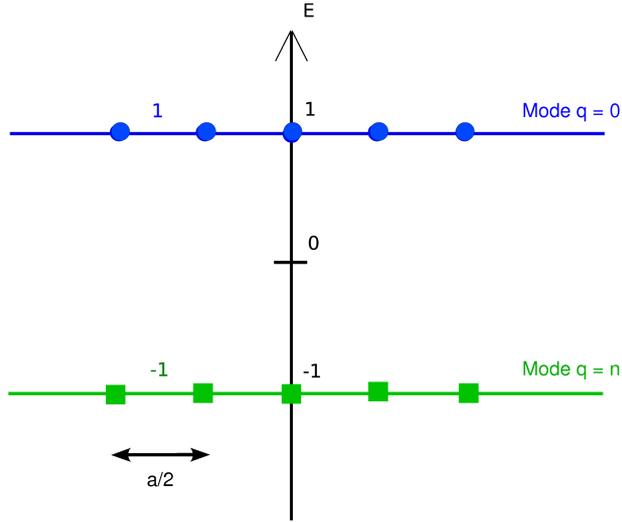


FIG. 3.8 – Modes métalliques $\{0, n\}$ (obtenus après décomposition en modes) associés aux deux chaînes 1D indépendantes accessibles au point de neutralité de charge d'un nanotube de carbone armchair (n, n) .

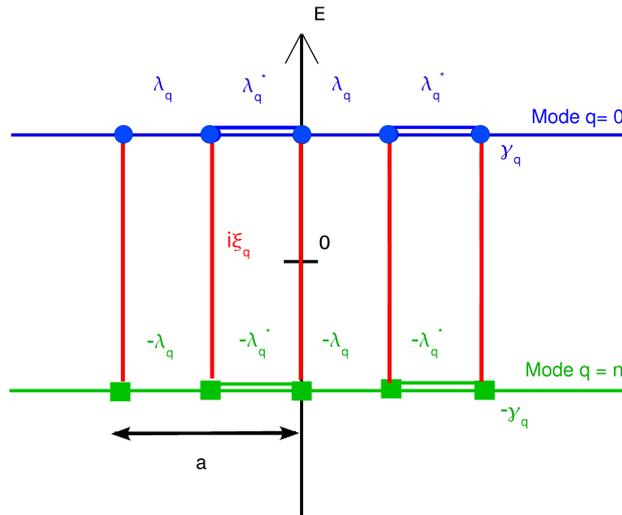


FIG. 3.9 – Modes en escalier $\{q, n + q\}; \forall q \in [|1, n - 1|]$ obtenus à l'issue de la décomposition en modes pour un nanotube armchair (n, n) et associés au diverses sous-bandes accessibles à plus haute énergie.

Les relations de dispersion correspondant aux deux chaînes s'écrivent alors $E_{0(n)}(k) = \pm\{1 + 2 \cos(\frac{ka}{2})\}$. Les deux chaînes se croisent linéairement au point de neutralité de charge selon : $E_{0(n)}(k) \approx \mp a\sqrt{3}/2(k - k_F)$ où $k_F = 4\pi/3a$ est le vecteur d'onde de Fermi (on retrouve le résultat de la partie précédente). Nous désignerons dorénavant ces deux modes comme étant les *modes métalliques*, ces derniers étant responsables du caractère métallique des tubes armchair ainsi que de leur propriétés de transport à basse énergie. Les particularités physiques exceptionnelles des nanotubes de carbone au voisinage du niveau de Fermi (deux modes 1D accessibles et relations de dispersion linéaires) émergent ainsi de la décomposition en modes de manière tout à fait naturelle.

Structure de Bande CNT Armchair(4,4)

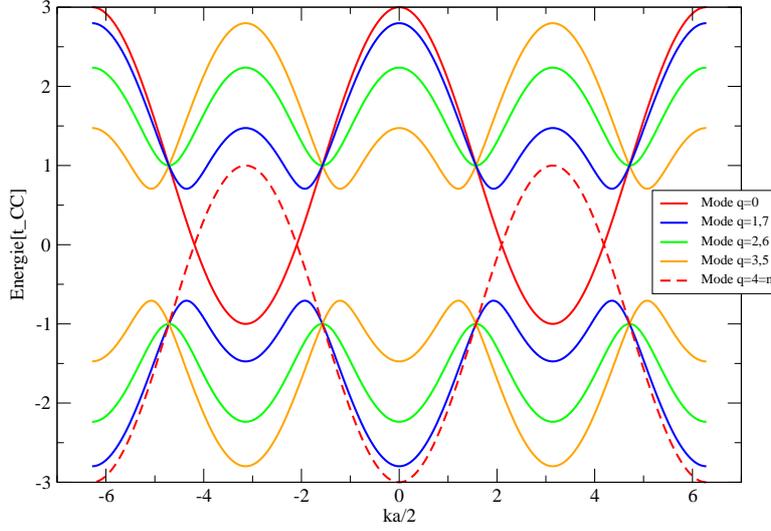


FIG. 3.10 – Structure de bande d’un nanotube armchair (4,4) issue de la décomposition en modes du hamiltonien électronique.

Le cas $q \in [[1, n - 1]]$ correspond à un hamiltonien en escalier (Fig.3.9) issu de la restriction du hamiltonien total au sous espace des modes $\{q, n + q\}$. Pour analyser ce cas, on effectue tout d’abord une deuxième transformation unitaire de matrice de passage :

$$Q^{(q,n+q)} = \begin{bmatrix} \frac{\xi_q}{\sqrt{2(1-\gamma_q)}} & \frac{\xi_q}{\sqrt{2(1+\gamma_q)}} \\ -\frac{i(1-\gamma_q)}{\sqrt{2(1-\gamma_q)}} & \frac{i(1+\gamma_q)}{\sqrt{2(1+\gamma_q)}} \end{bmatrix}$$

Les matrices intra et intercouches sont alors transformées en

$$\tilde{H}_{1(q,n+q)} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\tilde{C}_{1(q,n+q)} = \begin{bmatrix} -\gamma_q \lambda_q & \lambda_q |\xi_q| \\ \lambda_q |\xi_q| & \gamma_q \lambda_q \end{bmatrix}$$

La structure en échelle de $\tilde{\mathcal{H}}_{(q,n+q)}$ est plus simple que précédemment, le couplage entre les deux modes q et $n + q$ étant dans cette nouvelle représentation purement intercouches. Afin de déterminer la structure de bande du mode $\{q, n + q\}$, on recherche une solution du hamiltonien périodique $\tilde{\mathcal{H}}_{(q,n+q)}$ de période a sous la forme d’une onde de Bloch $|\psi_k\rangle = \sum_p e^{ipka} \sum_{\alpha=1}^4 c_\alpha(k) |\alpha p\rangle$ où $|\alpha p\rangle$ labelle un site atomique α de la cellule unité p (comportant quatre sites atomiques). Le déterminant séculaire du hamiltonien effectif $\mathcal{H}_{(q,n+q)}(k)$ s’écrit alors sous la forme d’une équation bicarrée :

$$E^4 - 2\{1 + |f(k)|^2\}E^2 + \{1 + |f(k)|^2\}^2 - 4|f(k)|^2 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) = 0$$

avec le facteur de forme $f(k) = 1 + e^{-ika}$. Les solutions de cette équation donnent pour $q \in [[1, n - 1]] \cup [[n + 1, 2n - 1]]$:

$$E_{q,\pm}(k) = \pm\{1 + |f(k)|^2 + 2 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right)|f(k)|\}^{\frac{1}{2}}$$

reproduisant ainsi la totalité de la structure de bande des nanotubes armchair (n, n) (dérivée dans la partie précédente ainsi que dans la revue [37]) et représentée sur la figure Fig.3.10.

3.4 Décomposition en modes pour un nanotube de carbone zigzag $(n, 0)$:

On s'intéresse dans cette partie à la structure électronique des nanotubes de carbone zigzag $(n, 0)$. De la même manière que pour le nanotube (n, n) , on dérive cette dernière à l'aide d'une décomposition en modes dans l'espace électronique. Cette dernière a été dérivée pour la première fois dans la référence [39] et appliquée à l'étude du couplage électron-phonon au sein des nanotubes de carbone zigzag dans la référence [42] (voir la dernière partie de cette thèse). On montre que la structure électronique ainsi dérivée coïncide avec celle obtenue en utilisant la méthode de repliement de zone.

3.4.1 Hamiltonien dans l'espace électronique :

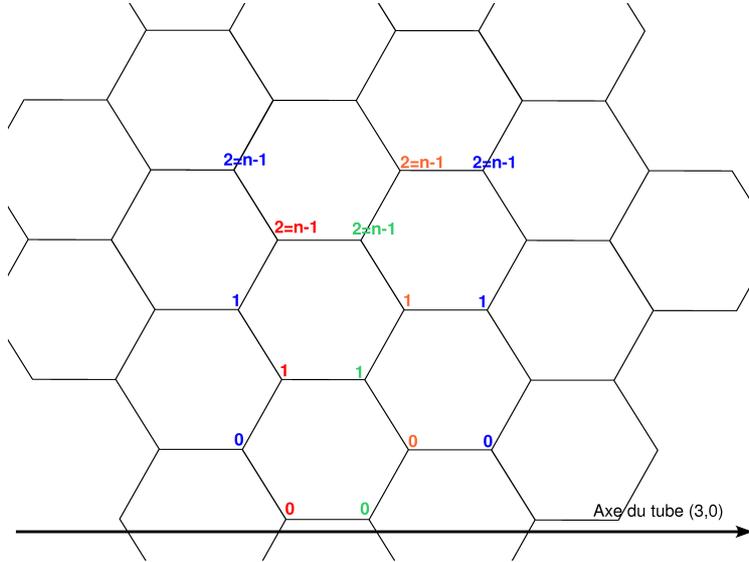


FIG. 3.11 – Indexation des sites d'un tube zigzag $(3, 0)$. On représente la cellule unité du tube comportant quatre couches inéquivalentes notées 1(bleu), 2(rouge), 3(vert) et 4(orange).

On effectue le même raisonnement que dans la partie précédente pour le nanotube de carbone zigzag $(n, 0)$ (deuxième nanotube achiral). La cellule unité dans l'espace réel est de longueur $3a_{CC}$ et comporte quatre couches inéquivalentes. La première zone de Brillouin sera donc de longueur $\frac{2\pi}{3a_{CC}}$ dans l'espace réciproque et s'étendra sur l'intervalle $[-\frac{\pi}{3a_{CC}}, \frac{\pi}{3a_{CC}}[$. On étiquette les hamiltoniens intracouche $\{H_1, H_2, H_3, H_4\}$ et les hamiltoniens intercouche $\{C_1, C_2, C_3, C_4\}$. Ces derniers sont de dimension $n \times n$. Une indexation naturelle (voir Fig.3.11) des atomes de chaque couche de la cellule unité permet d'écrire :

$$C_1 = C_3^t = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & \cdots & & \\ 0 & 1 & 1 & 0 & \cdots & \\ & & \cdots & \cdots & & \\ & & & \cdots & \cdots & \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & 1 & \\ 1 & 0 & & \cdots & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

ainsi que $H_1 = H_2 = H_3 = H_4 = 0$ et $C_2 = C_4 = \mathbb{I}_{(n,n)}$. La structure du hamiltonien électronique des nanotubes zigzag dans l'espace réel est donc plus simple que pour le cas des armchair : seuls les termes de couplage intercouches sont non nuls.

On utilise les même outils que précédemment pour rechercher une transformation unitaire permettant de décomposer le hamiltonien total en n hamiltonien irréductibles indépendants, correspondants aux modes longitudinaux $q = 0, \dots, n-1$.

3.4.2 Propriétés spectrales des matrices de couplage intercouches :

On montre aisément que les matrices intercouches commutent entre elles et qu'elles sont diagonalisables. On peut donc construire une base de vecteurs propres communs à ces matrices. L'étude se ramène alors à la caractérisation du spectre de valeurs propres et vecteurs propres de la matrice C_1 . On montre que le spectre de C_1 est l'ensemble $1 + \mathcal{U}_n = \{\mu_q = 1 + e^{iq\frac{2\pi}{n}} = 2e^{iq\frac{\pi}{n}} \cos(q\frac{\pi}{n}); \forall q \in [0, n-1]\}$ (où \mathcal{U}_n est le groupe des racines $n^{\text{ièmes}}$ de l'unité) et que les vecteurs propres \hat{x}_q définissent une transformation unitaire $[P]_{qr} = [\hat{x}_r]_q = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{irq\frac{2\pi}{n}}$ diagonalisant C_1 (la structure de sous-bandes des nanotubes $(n, 0)$ forme donc une représentation du groupe commutatif \mathcal{U}_n) :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_1 &= P^\dagger C_1 P = \text{diag}(\mu_0, \dots, \mu_{n-1}) \\ \tilde{C}_3 &= \tilde{C}_1^* \\ \tilde{C}_2 &= \tilde{C}_4 = \mathbb{I}_{(n,n)} \end{aligned}$$

Le hamiltonien total \mathcal{H} se décompose de manière immédiate en n modes longitudinaux indépendants $\tilde{\mathcal{H}} = \bigoplus_{q=0}^{n-1} \tilde{\mathcal{H}}^{(q)}$, où $\tilde{\mathcal{H}}^{(q)}$ est une chaîne 1D à quatre atomes par maille, de pas $3a_{CC}$, et dont la cellule unité est donnée par la matrice :

$$\tilde{\mathcal{H}}^{(q)} = \begin{bmatrix} 0 & \mu_q & 0 & 0 & 0 \\ \mu_q^* & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \mu_q^* & 0 \\ 0 & 0 & \mu_q & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

3.4.3 Interprétation graphique de la décomposition en modes :

On représente les n chaînes 1D découplées issues de la décomposition en modes d'un nanotube zigzag (Fig.3.12). En dimension un, il n'existe pas

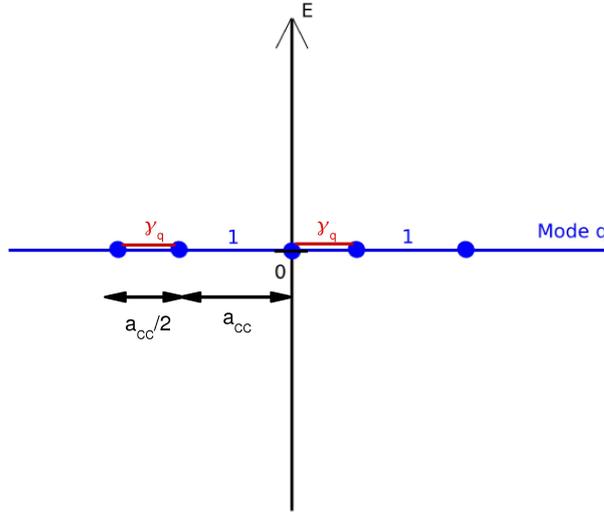


FIG. 3.12 – Modes $q \in [0, n - 1]$ associés aux diverses sous-bandes 1D accessibles pour un nanotube de carbone zigzag $(n, 0)$.

de champ magnétique. Autrement dit, il existe une transformation unitaire transformant le hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}^{(q)}$ de la partie précédente en un hamiltonien purement réel. Cette transformation est l'équivalent d'une transformation de jauge. On montre que la chaîne 1D du mode q se transforme en une nouvelle chaîne 1D caractérisée par le terme de saut $\gamma_q = 2 \cos(q\pi/n)$ et une période $3a_{CC}/2$ de la cellule unité (égale à la moitié de la période initiale) :

$$\tilde{\mathcal{H}}^{(q)} = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_q & 0 & 0 & 0 \\ \gamma_q & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \gamma_q & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_q & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

La structure de bande d'un nanotube $(n, 0)$ est triviale, les relations de dispersion étant celles de n chaînes 1D, de pas $3a_{CC}/2$, contenant deux atomes par maille, pour $q \in [0, n - 1]$:

$$E_{q,\pm} = \pm \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(k \frac{a\sqrt{3}}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Cette structure de bande des nanotubes zigzag $(n, 0)$ dérivée à l'aide de la décomposition en modes coïncide avec celle obtenue dans la partie précédente ainsi que dans la revue [37].

Nous devons maintenant séparer deux cas différents. Le premier cas où $n \equiv 0[3]$ correspond au cas d'un nanotube métallique (Fig. 3.13). Le niveau de Fermi est obtenu pour $E_F = 0$. Deux bandes métalliques sont accessibles ($q = n/3, q = 2n/3$) pour lesquelles $E_{2n/3,\pm}(k) = \pm 2 |\sin(\frac{ka\sqrt{3}}{2})|$ and $E_{n/3,\pm}(k) = \pm 2 |\cos(\frac{ka\sqrt{3}}{2})|$. Nous remarquons que la bande métallique $q = 2n/3$ ($n/3$) a une relation de dispersion linéaire (identique à celle dérivée dans la partie précédente) au voisinage de E_F et donc du point $k_F = 0$ ($\pi/3a_{CC}$) (le point $k = \pi/3a_{CC}$ coïncidant avec le bord de la première zone de Brillouin).

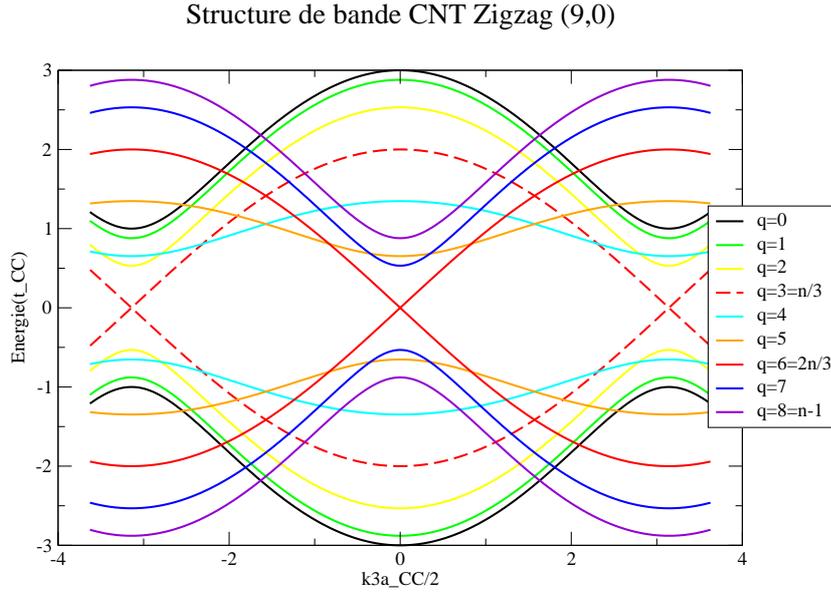


FIG. 3.13 – Structure de bande d'un nanotube zigzag (9,0) métallique issue de la décomposition en modes du hamiltonien électronique.

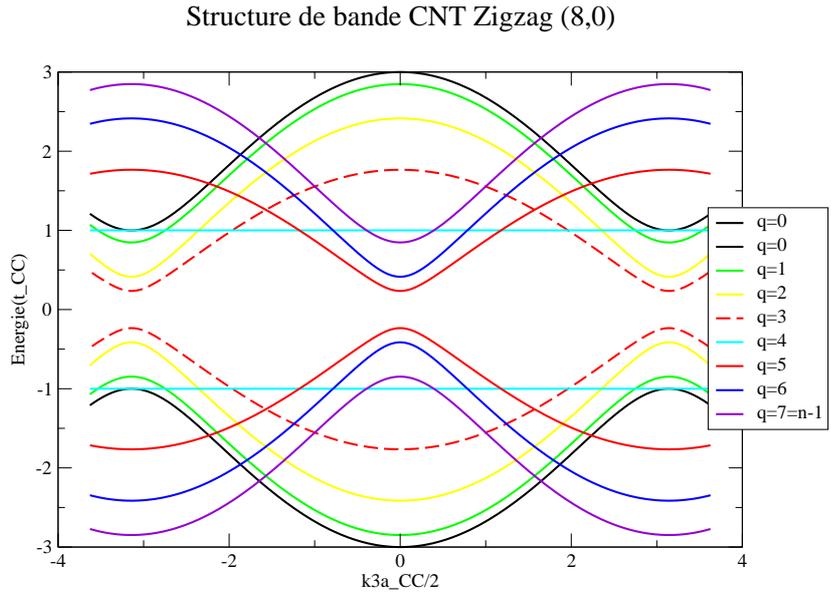


FIG. 3.14 – Structure de bande d'un nanotube zigzag (8,0) semi-conducteur issue de la décomposition en modes du hamiltonien électronique.

Le second cas où $n \equiv 1, 2[3]$ correspond au cas d'un nanotube semi-conducteur (Fig.3.14). On note pour la suite E_v l'énergie du bas de la bande de valence et q_v le mode correspondant à la bande de valence pour $k_F = 0$. On notera $\tilde{q}_{2n/3} = E(2n/3)$ la partie entière de $2n/3$ et $E_q = |1 + 2 \cos(q\frac{\pi}{n})|$. On montre alors qu'au voisinage du point $k_F = 0$, la bande de valence est obtenue pour le mode $q_v \in \{\tilde{q}_{2n/3}, \tilde{q}_{2n/3} + 1\}$ vérifiant $E_v = -\text{Min}\{E_{\tilde{q}_{2n/3}}, E_{\tilde{q}_{2n/3}+1}\}$. Le gap du semi-conducteur est alors donné par $E_g = 2|E_v| = 2\text{Min}\{E_{\tilde{q}_{2n/3}}, E_{\tilde{q}_{2n/3}+1}\}$.

Le nanotube zigzag est le nanotube le plus simple (car achiral) permettant d'étudier la dépendance de la nature du matériau (métallique ou semi-conducteur) avec l'indice chiral du tube.

3.4.4 Une remarque supplémentaire :

Les méthodes utilisées ci-dessus(décomposition en modes) pour dériver la structure de bande des nanotubes achiraux(armchair et zigzag) ne sont plus applicables pour un nanotube chiral (n_1, n_2) quelconque. Ceci provient du fait qu'un grand nombre d'atomes peuvent être présents dans la maille élémentaire. L'approche la plus simple pour dériver la structure électronique dans ce cas consiste à utiliser la méthode de repliement de zone(valide lorsque les effets de courbure sont négligeables), consistant à replier la feuille de graphène sur elle même en imposant des conditions aux limites périodiques à la fonction d'onde traduisant son confinement transverse(voir partie précédente). D'autres méthodes plus génériques basées sur l'études des opérateurs hélicoïdaux (voir la référence [5]) permettent de construire une représentation adaptée aux symétries de chaque tube, mais ne seront pas développées dans ce qui suit.

3.5 Modèle effectif de transport dans les nanotubes de carbone métalliques désordonnés, au voisinage du CNP :

3.5.1 Introduction :

Nous construisons dans cette partie un modèle de désordre effectif permettant de sonder les propriétés de transport des nanotubes métalliques désordonnés. Nous nous appuyons sur la décomposition en modes(paragraphe précédent) ainsi que sur l'étude des systèmes unidimensionnels(voir la première partie de la thèse) pour calculer la distribution de probabilité du potentiel de désordre et construire un développement en perturbations de la fonction de Green moyennée sur les configurations de désordre(dans l'espace des modes électroniques). Nous déduisons de cette analyse l'ensemble des propriétés de transport à basse énergie caractérisant les nanotubes de carbone métalliques et provenant de règles de sélection associées à des propriétés de symétrie(invariance par rotation, symétrie de pseudo-spin[33]). Une description analytique du libre parcours moyen élastique en fonction de l'énergie est dérivée, expression coïncidant avec celle donnée par White et Todorov[43] au point de neutralité de charge.

Les considérations analytiques menées dans cette partie permettent de fournir des lois d'échelles de longueurs caractéristiques(dépendance du libre parcours moyen avec le rayon du tube et le taux de dopage) ainsi que de développer un cadre conceptuel permettant de calibrer et interpréter(dans certaines limites) les calculs numériques effectués dans la partie suivante de la thèse(dans le cas d'un désordre réaliste). L'ensemble de l'étude menée dans cette partie est effectuée sur un nanotube armchair (n, n) , sachant que la même approche peut être développée pour un nanotube zigzag métallique $(3p, 0)$.

3.5.2 Décomposition en modes et effet d'un potentiel de désordre diagonal :

On construit dans cette partie un potentiel de désordre effectif dans l'espace des modes électroniques, et recherchons sa distribution de probabilité. Nous démontrons que n'importe quel type de désordre diagonal(désordre chimique ou désordre homogène) converge vers un modèle de désordre gaussien dans la limite des tubes de grand rayon($\lim_{n \rightarrow +\infty}$), comme conséquence du théorème de la limite centrale(pour un rappel de la théorie des probabilités, voir[44]).

Eléments de matrice dans l'espace des modes électroniques :

On considère par la suite le cas d'un nanotube de carbone armchair (n, n) . La région de longueur $L = N_{cell}a$ connectée aux électrodes est soumise à un potentiel de désordre que l'on suppose diagonal :

$$\mathcal{V} = \sum_{p=1}^{N_{cell}} \sum_{\alpha=0}^{2n-1} V_{p\alpha} |p\alpha\rangle \langle p\alpha|$$

Les énergies de site sont aléatoires et déterminées par une distribution de probabilité caractérisée par les deux premiers cumulants(cette hypothèse est suffisante mais nullement nécessaire) :

$$\begin{aligned} \langle V_{p\alpha} \rangle &= \bar{V} \\ \langle V_{p\alpha} V_{m\beta} \rangle_c &= \sigma^2 \delta_{pm} \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

On cherche l'expression du potentiel de désordre dans la représentation de l'espace des modes électroniques en effectuant la transformation unitaire $\tilde{\mathcal{V}} = P^\dagger \mathcal{V} P$. La matrice \mathcal{V} étant diagonale, la matrice transformée $\tilde{\mathcal{V}}$ sera intracouche. On obtient pour la couche numéro p :

$$\tilde{\mathcal{V}}_{kl}^{(p)} = \frac{1}{2n} \sum_{\alpha=0}^{2n-1} V_{p\alpha} e^{-i\frac{\pi}{n}(l-k)\alpha}$$

Par la suite, nous nous restreindrons aux propriétés de transport pour des énergies dans la région où les bandes sont linéairement dispersives(voisinage du CNP). Dans l'hypothèse d'un potentiel de désordre faible, nous supposons que seuls les modes $\{q = 0, q = n\}$ sont couplés par le potentiel de désordre(cette hypothèse échoue au voisinage d'un bord de bande). La matrice de couche p prend alors la forme simple suivante :

$$\tilde{\mathcal{V}}_{(0,n)}^{(p)} = \begin{bmatrix} E_p & V_p \\ V_p & E_p \end{bmatrix}$$

où le couplage effectif intramode(intermode) $E_p(V_p)$ s'exprime :

$$\begin{aligned} E_p &= \frac{1}{2n} \sum_{\alpha=0}^{2n-1} V_{p\alpha} \\ V_p &= \frac{1}{2n} \sum_{\alpha=0}^{2n-1} (-1)^\alpha V_{p\alpha} \end{aligned}$$

Ce potentiel est invariant par rotation en bloc de la distribution d'impuretés autour de l'axe du tube. Par la suite, nous utiliserons les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Le hamiltonien total dans l'espace des modes $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{V}$ s'exprime alors de manière compacte comme :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{1(0,n)} &= \tilde{C}_{2(0,n)} = \sigma_z \\ \tilde{H}_{(0,n)}^{(p)} &= \sigma_z + E_p \mathbb{I} + V_p \sigma_x \end{aligned}$$

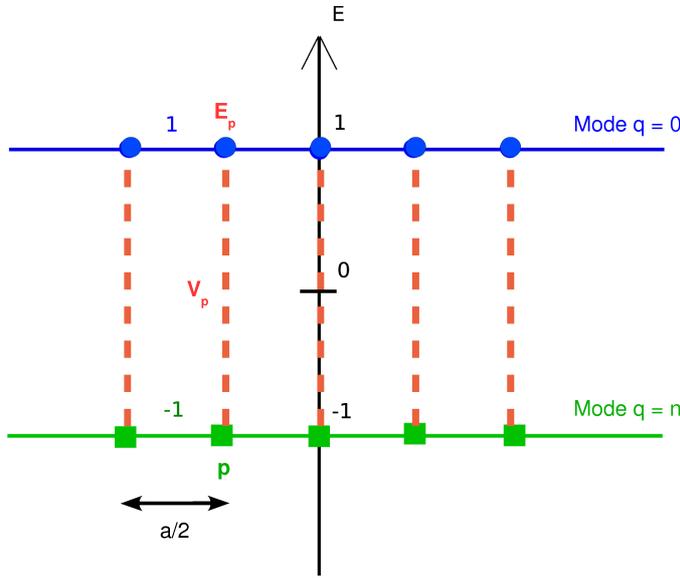


FIG. 3.15 – Représentation du couplage induit par un potentiel aléatoire diagonal sur le sous-espace des modes métalliques $\{q = 0, q = n\}$, pour le cas d'un nanotube armchair (n, n) .

On représente Fig.3.15 l'effet induit par le potentiel aléatoire de désordre sur les modes métalliques se propageant au point de neutralité de charge. Il ne reste alors plus qu'à déterminer la distribution des couplages intrasite E_p ainsi que celle des couplages intersite V_p connaissant la distribution du potentiel $V_{p\alpha}$ dans l'espace réel des électrons. Nous remarquons que l'écriture en terme de matrices de Pauli est une conséquence de la symétrie de pseudo-spin des canaux se propageant au niveau de Fermi. Le potentiel de désordre ajoute alors une contribution couplant les canaux entre eux et induisant une probabilité de retournement de pseudo-spin, associée à la matrice σ_x (voir les règles de sélection développées dans la référence[33]).

Distribution de probabilité de la transformée du potentiel de désordre :

Nous commençons par dériver une propriété mathématique utile pour la suite. Nous considérons un ensemble de n variables aléatoires indépendantes $\{x_i\}$ caractérisées chacune par une distribution de probabilité $p(x_i)$ dont on suppose qu'elle est paire et possède un deuxième moment $\sigma_x^2 = \langle x_i^2 \rangle$. On considère une nouvelle variable aléatoire $y = \sum_{i=1}^n \alpha_i x_i$, dont on cherche la

distribution de probabilité $p(y) = \langle \delta(y - \sum_{i=1}^n \alpha_i x_i) \rangle$. La condition d'indépendance statistique des variables x_i permet de montrer aisément que :

$$\begin{aligned} p(y) &= \int \frac{du}{2\pi} e^{iuy} \prod_{i=1}^n g(\alpha_i u) \\ g(\lambda) &= \langle e^{-i\lambda x_i} \rangle \end{aligned}$$

On considère deux cas : le premier cas pour lequel $\forall i \in [1, n]$; $\alpha_i = \frac{1}{n}$ avec une distribution de probabilité de la variable aléatoire y notée $p_1(y)$, le second cas, pour lequel $\forall i \in [1, n]$; $\alpha_i = \frac{(-1)^i}{n}$ avec une distribution de probabilité de la variable aléatoire y notée $p_2(y)$. La distribution $p(x_i)$ étant paire, il est aisé de montrer que la fonction caractéristique $g(\lambda)$ est réelle, paire et admet un développement limité au voisinage de $\lambda \rightarrow 0$ donné par $g(\lambda) \approx 1 - \frac{\lambda^2}{2} \sigma_x^2$. Dans le cas numéro un, on montre facilement que :

$$p_1(y) = \int \frac{du}{2\pi} e^{iuy} g\left(\frac{u}{n}\right)^n$$

En utilisant un développement de grand rayon $n \rightarrow +\infty$ (soit $\lambda = \frac{u}{n} \rightarrow 0$), on montre que :

$$\begin{aligned} g\left(\frac{u}{n}\right) &\approx e^{-\frac{u^2}{2n} \sigma_x^2} \\ p_1(y) &\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi \sigma_y^2}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}} \end{aligned}$$

Dans la limite des grands n , la somme de n variables aléatoires indépendantes converge vers une distribution gaussienne centrée de largeur $\sigma_y^2 = \frac{\sigma_x^2}{n}$, conformément au théorème de la limite centrale. Dans le cas de la distribution numéro deux, en utilisant la parité de $g(\lambda)$, on montre aisément que $p_1(y) = p_2(y)$. On applique les considérations précédentes au cas du paragraphe précédent, pour les variables aléatoires E_p et V_p obtenues à partir des variables aléatoires $V_{p\alpha}$. Dans la limite des tubes de grand rayon (pour lesquels $n \rightarrow +\infty$), les distributions de probabilité de E_p et V_p convergent donc vers une distribution gaussienne caractérisée par :

$$\begin{aligned} \langle E_p \rangle &= \bar{V} \\ \langle V_p \rangle &= 0 \\ \langle E_p V_q \rangle &= 0 \\ \langle E_p E_q \rangle &= \langle V_p V_q \rangle = \frac{\sigma^2}{2n} \delta_{pq} \end{aligned}$$

Cette remarque, conséquence directe du théorème de la limite centrale, permet donc d'utiliser avec confiance les développements en perturbation gaussiens pour les tubes de grand rayon (en pratique l'écart à la limite gaussienne est faible pour $n \geq 10$). On remarque de plus, que la fonction de corrélation du potentiel de désordre dans l'espace des modes est divisée par $2n$ par rapport au cas de l'espace réel.

3.5.3 Développement en perturbation dans l'espace des modes :

On construit dans cette partie un développement en perturbations du potentiel de désordre exprimé dans le sous-espace des modes métalliques $\{q = 0, q = n\}$. Nous montrons qu'au deuxième ordre des perturbations (équivalent à une règle d'or de Fermi), la règle de Matthiessen est vérifiée et dérivons une expression analytique du libre parcours moyen élastique en fonction de l'énergie, valide au voisinage du CNP. Nous nous appuyons sur les résultats de la première partie de la thèse (développement en perturbations pour un système unidimensionnel).

Self énergie à l'ordre deux des perturbations :

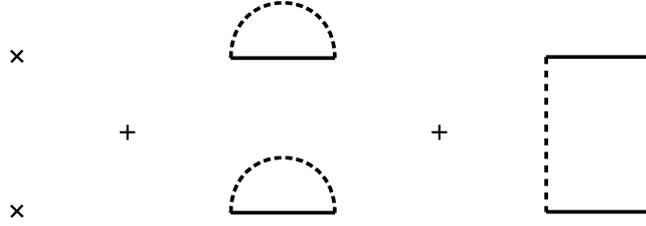


FIG. 3.16 – Diagramme de la self énergie à l'ordre deux des perturbations. Le potentiel de désordre est exprimé dans le sous espace des modes métalliques $\{q = 0, q = n\}$. La self énergie est diagonale dans l'espace des modes.

Nous nous intéressons au développement en perturbations de la fonction de Green dans l'espace des modes métalliques $\{q = 0, q = n\}$. Comme dans la première partie de la thèse, on prend la limite thermodynamique $L \rightarrow +\infty$ avant d'effectuer le développement en perturbations. On note $\mathcal{V}_p = E_p \mathbb{I} + V_p \sigma_x$ le potentiel de perturbation dû au désordre et dont les propriétés statistiques sont définies dans le paragraphe précédent. Nous noterons G_{0N} la fonction de Green libre (non perturbée) et \mathcal{G}_{0N} la fonction de Green perturbée. L'équation de Dyson peut s'écrire pour une distribution donnée de désordre puis être moyennée sur les configurations de désordre (restaurant ainsi l'invariance par translation du système) en introduisant un terme de self énergie Σ_p :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{0N} &= G_{0N} + \sum_p G_{0p} \mathcal{V}_p \mathcal{G}_{pN} \\ \langle \mathcal{G}_{0N} \rangle &= G_{0N} + \sum_p G_{0p} \Sigma_p \langle \mathcal{G}_{0N-p} \rangle \end{aligned}$$

A l'ordre deux des perturbations, il est aisé de montrer que la self énergie s'exprime comme :

$$\begin{aligned} \Sigma_p^{(2)} &= \bar{V} \mathbb{I} + \frac{\sigma^2}{2n} \{G_b + G_b^{(x)}\} \\ G_b^{(x)} &= \sigma_x G_b \sigma_x \end{aligned}$$

où l'on a introduit $G_b^{(x)}$ la transformée de la fonction de Green de bulk G_b par la matrice de Pauli σ_x . Nous remarquons que cette transformation maintient le caractère diagonal de la fonction de Green (et donc de la self énergie) en inversant les rôles des modes $q = 0$ et $q = n$. On note $g_b^{(0)}(g_b^{(n)})$ la fonction de Green de bulk restreinte au sous-espace $q = 0(n)$. Avec cette notation, les fonctions de Green libres peuvent s'écrire $G_b = \text{diag}(g_b^{(0)}, g_b^{(n)})$ et $G_b^{(x)} = \text{diag}(g_b^{(n)}, g_b^{(0)})$. On note par la suite $\Sigma_{tot} = \bar{V} + \frac{\sigma^2}{2n} \{g_b^{(0)} + g_b^{(n)}\}$. La self énergie à l'ordre deux est alors proportionnelle à la matrice identité et s'écrit :

$$\Sigma_p^{(2)} = \Sigma_{tot} \mathbb{I}$$

On représente sur la Fig.3.16 le développement à l'ordre deux de la self énergie à l'aide de diagrammes de Feynman.

Fonction de Green et libre parcours moyen élastique :

La moyenne sur les configurations de désordre permettant de restaurer l'invariance par translation, on peut caculer la transformée de Fourier de la fonction de Green obtenue à partir de la self énergie calculée précédemment :

$$\mathcal{G}_k^{(2)}(E) = \text{diag}\left(\frac{1}{E - E_k^{(0)} - \Sigma_{tot}(E)}, \frac{1}{E - E_k^{(n)} - \Sigma_{tot}(E)}\right)$$

où $E_k^{(0)}(E_k^{(n)})$ est la relation de dispersion associée au mode $q = 0(n)$. Il est intéressant de remarquer qu'à l'ordre deux des perturbations, la fonction de Green moyennée sur le désordre est diagonale. Pour faciliter l'analyse ultérieure, on introduit le temps de collision élastique moyen τ_e défini comme :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2\tau_e(E)} &= -\text{Im}\Sigma_{tot}(E) \\ \frac{1}{\tau_e(E)} &= \frac{1}{\tau_e^{(0)}(E)} + \frac{1}{\tau_e^{(n)}(E)} \\ \frac{1}{\tau_e^{(0/n)}(E)} &= \frac{\sigma^2}{2n} g_b^{(0/n)}(E) \end{aligned}$$

Ce dernier s'exprime comme la somme de l'inverse des temps de collisions élastiques associés à chacun des modes $q = 0(n)$ indépendant, soumis à un potentiel de désordre caractérisé par la fonction de corrélation effective $\frac{\sigma^2}{2n}$. A l'ordre deux des perturbations, on retrouve donc la règle de Matthiessen d'addition des temps de collisions. Cette règle n'est plus vérifiée si l'on inclut les termes d'ordre supérieurs à deux dans le développement en perturbations (pour une discussion intéressante sur les limitations à la règle de Matthiessen dans les problèmes de relaxation, voir la référence [45]). A l'aide de ce que nous avons dérivé concernant les chaînes unidimensionnelles, il est aisé de montrer que :

$$\frac{1}{\tau_e^{(0/n)}(E)} = a \frac{\sigma^2}{n\hbar^2} \frac{1}{v_{1D}(E, \pm 1)}$$

où $v_{1D}(E, t)$ est la vitesse de groupe associée à une chaîne 1D de paramètre de saut t et d'énergie de site t . Le comportement de la fonction de Green non diagonale $\langle \mathcal{G}_{0N}(E) \rangle$ avec la longueur du tube est donc déterminé par les deux longueurs caractéristiques données par les libre parcours moyens élastiques $l_e^{(0/n)}(E) = v_{1D}(E, \pm 1)\tau_e(E)$ associés à chaque mode $q = 0(n)$. Au point de neutralité de charge, on a $v_{1D}(E = 0, 1) = v_{1D}(E = 0, -1) = v_F$ et $\tau_e^{(0)}(E = 0) = \tau_e^{(n)}(E = 0) = 2\tau_{eF}$. Les deux libres parcours moyens sont donc égaux (ce n'est plus le cas lorsque l'on s'éloigne du CNP) et :

$$\begin{aligned} l_e^{(0)}(E = 0) &= l_e^{(n)}(E = 0) = l_e^{(CNP)} \\ l_e^{(CNP)} &= v_F \tau_{eF} = \frac{3}{2} a \frac{nt_{CC}^2}{\sigma^2} \end{aligned}$$

Dans le cas d'un désordre de type Anderson, où la fonction de corrélation du potentiel est donnée par $\sigma_A^2 = \frac{W^2}{12}$, nous retrouvons l'expression de White et Todorov[43] du libre parcours moyen élastique :

$$l_{eA}^{(CNP)} = 18a \frac{nt_{CC}^2}{W^2}$$

Dans le cas d'un désordre chimique de faible taux de dopage, caractérisé par la fonction de corrélation du potentiel $\sigma_I^2 = n_I v^2$, nous trouvons la dépendance du libre parcours moyen en fonction du dopage :

$$l_{eI}^{(CNP)} = \frac{3}{2} a \frac{nt_{CC}^2}{n_I v^2}$$

De manière générale, le libre parcours moyen élastique au niveau de Fermi est donc proportionnel au rayon du tube, et inversement proportionnel au taux de dopage ainsi qu'au carré de l'intensité du désordre. Cette dépendance nous sera utile pour étalonner et interpréter le comportement d'échelle de la conductance au sein d'un nanotube métallique soumis à un potentiel de désordre réaliste.

Quelques remarques supplémentaires :

Les considérations de la partie précédente ont permis d'extraire analytiquement l'expression du libre parcours moyen élastique au voisinage du CNP. Cette dépendance a été testée numériquement et explorée en fonction de l'énergie pour les sous-bandes de plus haute énergie[46]. On représente sur la figure Fig.3.17 la dépendance $l_e(E)$ pour divers tubes armchair. Il apparaît que l'influence du désordre est plus marquée lorsque l'on franchit les premières sous-bandes. Analytiquement, le franchissement des singularités de van Hove induit des difficultés dans l'utilisation des développements perturbatifs du type de ceux utilisés dans la partie précédente. Des méthodes semi-analytiques basées sur l'utilisation d'un développement diagrammatique auto-consistant permettent de contourner ces difficultés et d'exprimer la dépendance du libre parcours moyen en fonction de l'énergie sur tout le spectre[47].

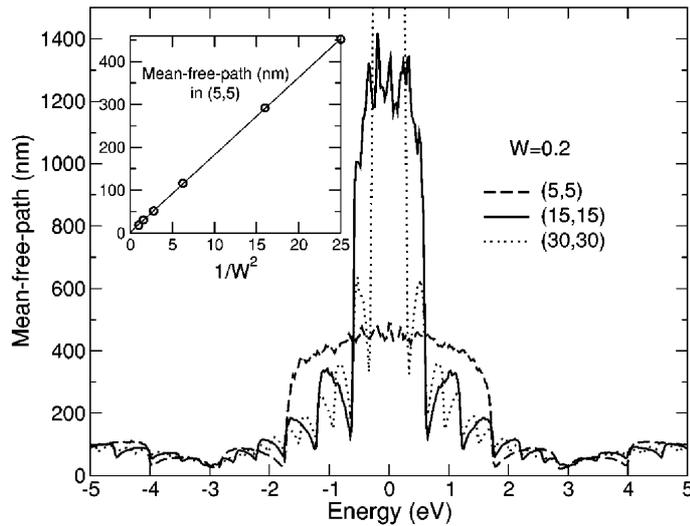


FIG. 3.17 – Dépendance en énergie du libre parcours moyen élastique pour plusieurs nanotubes armchair soumis à un potentiel de désordre homogène d'intensité $W = 0.2$. La loi d'échelle de l_e en fonction de W pour un tube (5, 5) est montrée en insert. Adapté de la référence [46].

3.6 Une brève conclusion :

Dans cette seconde partie de la thèse, nous avons développé une analogie entre un système unidimensionnel et un nanotube de carbone. Cette analogie est fondée sur une décomposition en modes dans l'espace électronique. La structure de sous-bandes générée par cette décomposition en modes est bien reproduite pour les nanotubes achiraux (armchair et zigzag). En présence d'un potentiel de désordre, un développement diagrammatique dans cet espace des modes a été exploré, développement permettant de redériver les règles de sélection pour les transitions élastiques (conséquences des propriétés de symétrie de pseudo-spin pour les tubes métalliques) ainsi que d'exprimer la dépendance du temps moyen de collision élastique (ainsi que le libre parcours moyen élastique) en fonction de l'énergie, au voisinage du point de neutralité de charge. Ce formalisme est cependant limité par la présence des sous-bandes d'énergie supérieure. Une exploration des propriétés de transport au sein des nanotubes de carbone métalliques nécessite donc une connaissance plus fine du potentiel de désordre microscopique ainsi que l'emploi de méthodes numériques plus conséquentes (voir la partie suivante).

Chapitre 4

Propriétés de Transport des Nanotubes de Carbone Métalliques Dopés au Bore ou à l'Azote.

La distance qui sépare l'incrédulité de la foi n'est que d'un souffle, celle qui sépare le doute de la certitude n'est également que d'un souffle ; passons donc gaiement cet espace précieux d'un souffle, car notre vie aussi n'est séparée (de la mort) que par l'espace d'un souffle.

Omar Khayyam.

4.1 Introduction :

Nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés de transport des nanotubes de carbone métalliques dopés avec des atomes d'azote ou de bore. Ce dopage de type dopage chimique est obtenu en substituant un pourcentage d'atomes de carbone du réseau cristallin par des atomes proches au niveau de la structure chimique : ainsi le bore(l'azote) possède un électron de valence en moins(plus) que le carbone, et joue le rôle d'accepteur(donneur) d'électron. Initialement, la synthèse de nanotubes dopés était motivée par l'obtention de nanotubes semi-conducteurs de type n ou p , intégrés par la suite à un dispositif de type transistor à effet de champ[48](nous garderons par la suite la terminologie propre à l'étude des dispositifs semi-conducteurs, même si son emploi concernant les tubes métalliques est impropre). La possibilité de synthétiser de manière contrôlée des nanotubes dopés à l'azote [49] a ouvert une nouvelle voie à l'étude de la caractérisation physico-chimique et des propriétés de transport de ces derniers(pour une revue concernant la synthèse, la caractérisation et les propriétés de transport des nanotubes de carbone dopés à l'azote, voir le référence [50]). Parallèlement au développement des techniques de synthèse expérimentales de nanotube dopés chimiquement, certaines questions ont émergé concernant l'impact probable des défauts au sens large(lacunes, substitutions chimiques, molécules ou atomes adsorbés) sur les propriétés de transport des nanotubes métalliques. Ces questions ont engendré un nombre important d'études scientifiques à l'origine entre autre de la thématique développée

dans cette thèse. En particulier, la basse dimensionnalité des nanotubes de carbone métalliques induit une forte sensibilité des propriétés de transport vis à vis de la présence d'un désordre. Expérimentalement, l'étude de la loi d'échelle de la conductance en fonction de la longueur a été explorée sur des nanotubes métalliques, dont la structure cristalline a été modifiée par la présence de défauts générés de manière contrôlée (source d'ions générant une densité de défauts modulée par l'intensité de la source). Cette étude a révélé une loi d'échelle de la conductance exponentielle avec la longueur du tube [52], caractéristique du régime de localisation forte (les auteurs font l'hypothèse implicite que le régime de transport reste cohérent et que l'interaction électron-électron peut être négligée). Une étude numérique jointe a reproduit raisonnablement les données expérimentales [54], sans toutefois fournir d'information précise sur la loi d'échelle de la conductance, les longueurs de transport caractéristiques ou le mécanisme de conduction à température non nulle. A l'opposé du régime de localisation forte, obtenu pour des nanotubes fortement désordonnés, les propriétés de transport cohérent en présence d'un nombre restreint de défauts dépendent fortement du mécanisme de retro-diffusion élastique. Ce dernier est résonant au voisinage d'états quasi-liés de résonance localisés le plus souvent au voisinage des bords de bande. Des signatures expérimentales de ces états quasi-liés de résonance sont fournies par des expériences de microscopie STM [53]. Théoriquement, les propriétés de transport induites par la présence de ces états quasi-liés de résonance ont été explorées dans les références [55, 56], pour le cas où un seul défaut est considéré. En présence d'une distribution aléatoire de défauts, les premières études numériques basées sur le formalisme de Kubo [57] ont révélé la richesse des régimes de transport obtenus en caractérisant le comportement du libre parcours moyen élastique avec l'énergie et le taux de dopage.

Dans cette partie de la thèse, nous construisons à partir d'un calcul *ab initio* le potentiel de désordre microscopique généré par une distribution aléatoire d'atomes d'azote en substitution. Nous étudions par la suite les propriétés de transport cohérent associées aux processus de diffusions multiples sur le potentiel d'impuretés, et analysons les lois d'échelles de la conductance se développant avec la longueur du tube. Une part essentielle du travail consiste à déterminer les caractéristiques des régimes de transport, en se basant sur une étude statistique du facteur de transmission, ainsi que de définir une méthode systématique d'extraction de longueurs caractéristiques telles que le libre parcours moyen élastique et la longueur de localisation. Les méthodes numériques utilisées pour calculer le facteur de transmission sont développées dans l'Appendice de cette thèse.

4.2 Construction du potentiel de désordre microscopique :

Nous nous intéressons dans cette partie au problème de transport microscopique (échelle atomique) cohérent au sein d'un nanotube de carbone métallique substitué par une seule impureté de bore ou d'azote. Nous construisons de manière fine le potentiel effectif induit par une impureté en substitution et caractérisons le facteur de transmission en fonction de l'énergie $T(E)$ induit par cette impureté. Contrairement au modèle effectif de désordre

unidimensionnel développé dans la partie précédente, la présence d'une impureté chimique induit un facteur de transmission fortement dépendant de la nature multi-bandes du nanotube (effet important du mécanisme de diffusion au voisinage des bords de bande, intrinsèquement non unidimensionnel). La courbe de transmission révèle en effet la présence de résonances asymétriques (en terme de position par rapport au niveau de Fermi et de forme de la résonance), analogues aux résonances de Fano se développant dans les guides d'ondes désordonnés. Nous utilisons l'outil de la décomposition en modes pour interpréter les courbes numériques de transmission et dégager la dépendance analytique des résonances observées. Nous terminons cette partie par la construction du potentiel de désordre induit par une distribution aléatoire d'impureté avec un taux de dopage fixé, construction nous permettant de modéliser de manière réaliste (car prenant en compte l'énergétique spécifique induite par la distribution d'impuretés considérée) les propriétés de transport des nanotubes dopés au bore ou à l'azote.

4.2.1 Problème à une impureté :

Nous considérons un type d'impureté chimique (atomes de bore ou d'azote) se substituant aux atomes de carbone du réseau cristallin. Une telle substitution ne modifie pas l'hybridation locale sp_2 du réseau de graphène (les atomes de bore et d'azote étant chimiquement proches de l'atome de carbone) et permet de rechercher l'effet induit sur le hamiltonien électronique sous forme d'un potentiel effectif modifiant l'énergétique des orbitales p_z . Pour ce faire, l'utilisation des méthodes de chimie quantique (calcul *ab initio*) permettent de dériver un potentiel effectif auto-consistant, le bore ayant un caractère accepteur d'électron et l'azote un caractère donneur (voir le détail de la méthode dans la référence [56]). Ce potentiel effectif microscopique est par la suite utilisé dans un calcul numérique du coefficient de transport basé sur l'utilisation de méthodes d'ordre N dans l'espace réel (voir Appendices de la thèse). En particulier, le facteur de transmission calculé pour un nanotube (10, 10) substitué par une impureté de bore ou d'azote reproduit bien la position ainsi que la forme des résonances observées dans la référence [55].

Modèle effectif à une orbitale par site pour le graphène :

On s'intéresse tout d'abord au problème de substitution d'un atome de carbone du réseau cristallin du graphène par un atome de bore ou d'azote. La méthode consiste à calculer le hamiltonien *ab initio* de manière auto-consistante à l'aide du package SIESTA (voir les références [58, 59]), puis de projeter le potentiel obtenu sur une base réduite d'orbitales atomiques localisées de type orbitales p_z perpendiculaires à la surface de la feuille de graphène. Le potentiel effectif d'impureté obtenu (voir la référence [56]) est diagonal (l'effet de la substitution sur les termes de saut $-t_{CC}$ est négligeable), isotrope et dépendant de la distance euclidienne à l'impureté (le hamiltonien du cristal ne dépend quant à lui que de la connectivité du réseau). On pourra donc inclure l'effet de l'impureté placée sur le site atomique numéro α dans un potentiel microscopique effectif dépendant de la distance euclidienne à l'impureté $|i - \alpha|$:

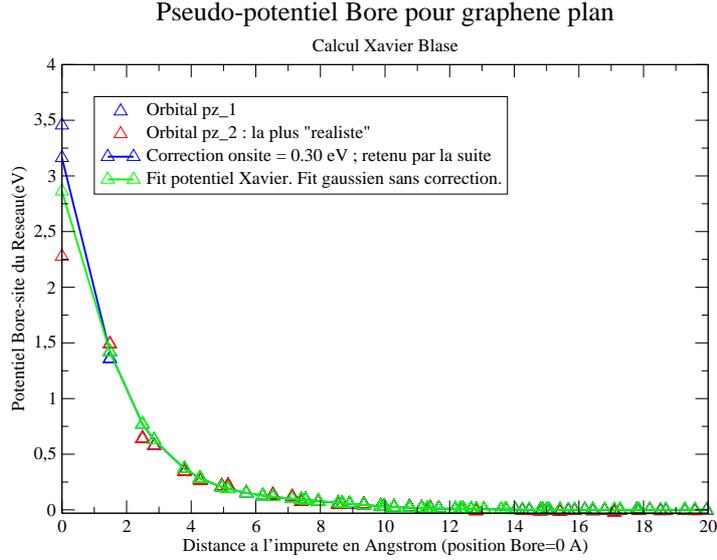


FIG. 4.1 – Potentiel effectif généré par un atome de bore en substitution d’un atome de carbone appartenant au réseau de graphène. Calcul *ab initio* utilisant deux jeux d’orbitales atomiques p_z localisées (triangles bleus et rouges) et fit obtenu à l’aide d’une fonction gaussienne (vert sans correction et bleu avec correction associée au degré de liberté du potentiel au niveau du site de l’impureté). Même méthode utilisée que celle de la référence [56].

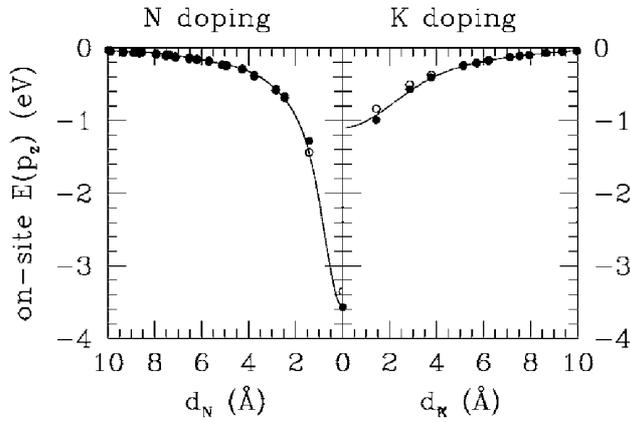


FIG. 4.2 – Potentiel effectif généré par un atome d’azote en substitution d’un atome de carbone appartenant au réseau de graphène et par un atome de potassium en adsorption. Calcul *ab initio* utilisant un jeu d’orbitales atomiques p_z localisées (points) et fit obtenu à l’aide d’une fonction gaussienne (ligne pleine). Courbe extraite de la référence [56].

$$\hat{V}_\alpha = \sum_i V_{|i-\alpha|} |i\rangle \langle i|$$

On représente sur la figure Fig.4.1 le résultat du calcul *ab initio* pour les deux jeux d’orbitales localisées p_z disponibles, lorsqu’une impureté de bore est considérée. On obtient un potentiel d’impureté positif (caractère accepteur d’électron du bore) et on remarque que loin de l’impureté (distance supérieure à la distance plus proche voisin), le potentiel calculé ne dépend

pas du jeu d'orbital choisi(décalage rigide des énergies de site). Au voisinage de l'impureté cependant, le potentiel calculé dépend du choix de la base (complétude, extension spatiale des orbitales). Nous disposons donc d'un degré de liberté supplémentaire pour ajuster la valeur du potentiel effectif. Nous commençons tout d'abord par construire un fit gaussien du potentiel effectif pour tous les sites situés à une distance plus grande ou égale aux premiers voisins de l'impureté, puis plaçons la valeur du potentiel sur le site de l'impureté à mi-distance entre les deux valeurs obtenues pour les deux choix d'orbitales(courbe verte de Fig.4.1). On ajustera par la suite la valeur du terme d'impureté autour du potentiel calculé *ab initio* de manière à obtenir le meilleur accord entre les courbes de transmission obtenu lors du calcul *ab initio* et celles calculées dans un modèle effectif liaisons fortes à une orbitale par site(voir partie suivante). Le résultat obtenu(courbe bleue de Fig.4.1) est caractérisé par la correction $\delta E_{on\,site} = 0.30$ eV. Le "meilleur" fit reste donc compris dans la fourchette d'incertitude associée au choix de la base d'orbitales localisées. La même démarche est effectuée pour construire le potentiel effectif généré par un atome d'azote substitué à un atome de carbone du réseau de graphène(Fig.4.2). On obtient cette fois un potentiel négatif(caractère donneur d'électron de l'azote) avec une correction sur le site de l'impureté plus grande que pour le bore, $\delta E_{on\,site} = -0.90$ eV. Il est important de ce rappeler que la construction de ce potentiel effectif fait intervenir une projection sur un sous-espace à une orbitale par site, plus précis qu'un fit de structure de bandes(utilisé par exemple dans la référence [57]). Le modèle liaisons fortes ainsi construit contient donc des informations cruciales issues du calcul *ab initio*, informations encodées dans la dépendance énergétique du potentiel d'impureté(forme, portée, intensité du potentiel).

Modèle effectif à une orbitale par site pour un nanotube (n, n) :

A partir de maintenant, nous nous focalisons(sans perte de généralité concernant les phénomènes de transport étudiés) sur le cas des nanotubes armchair (n, n) obtenus à partir du vecteur chiral $\vec{C}_h = n\{\vec{a}_1 + \vec{a}_2\}$, de norme $\|\vec{C}_h\| = na\sqrt{3} = 2\pi r$ (voir partie précédente concernant la structure électronique des nanotubes armchair). Lorsque l'on considère des tubes de rayon assez grand, *c.a.d* $n \geq 10$, l'hybridation entre orbitales σ et p_z associée à la courbure du tube est négligeable[41]. Par conséquent, l'approximation liaisons fortes à une orbitale par site(l'orbitale p_\perp perpendiculaire à la surface du tube) constitue une bonne approximation. Les résultats obtenus dans le paragraphe précédent avec une impureté en substitution d'un atome de carbone appartenant au réseau de graphène sont donc transposables au tube armchair (n, n) , si l'on est en mesure de faire une transformation de type "repliement de zone" pour le potentiel effectif microscopique(transformation d'une surface plane en un cylindre brisant la symétrie sphérique du potentiel). Une manière simple de le faire consiste à transformer la distance euclidienne utilisée dans le paragraphe précédent en la distance géodésique calculée à la surface du tube. La distance géodésique entre une impureté notée placée sur le site α caractérisé par les coordonnées cylindriques $M_\alpha = (r, \theta_\alpha, z_\alpha)$ et un site i du réseau de coordonnées noté $M_i = (r, \theta_i, z_i)$ est donnée par :

$$d(M_\alpha, M_i) = \sqrt{(z_i - z_\alpha)^2 + (r(\theta_i - \theta_\alpha))^2}$$

où la différence d'angles polaires $\theta_i - \theta_\alpha$ est définie modulo π . On peut construire le potentiel effectif d'impureté généré par un atome de bore ou d'azote en substitution d'un atome de carbone du réseau cristallin du nanotube (n, n) , en utilisant le potentiel calculé dans le paragraphe précédent et transformant la distance euclidienne en distance géodésique. On obtient alors :

$$\hat{V}_{p_I\alpha_I} = \sum_p \sum_{\alpha=0}^{2n-1} V_{d(p\alpha, p_I\alpha_I)} |p\alpha\rangle \langle p\alpha|$$

où $|p\alpha\rangle$ est l'orbitale localisée associée au site du réseau appartenant à la couche p et à la position atomique intracouche α .

Problème de diffusion à une impureté dans un nanotube (n, n) :

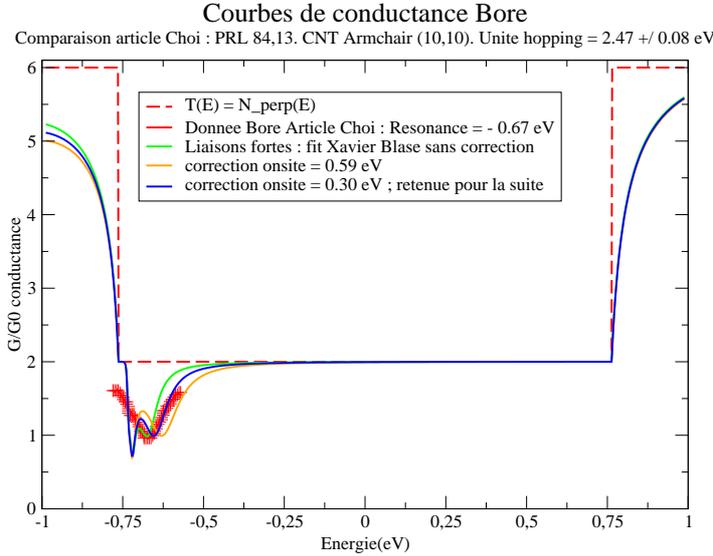


FIG. 4.3 – Coefficient de transmission en fonction de l'énergie $T(E)$ obtenu pour un nanotube $(10, 10)$ lorsqu'une impureté de bore est substituée à un atome de carbone du réseau. Les points rouges correspondent aux données numérisées de l'article de Choi[55]. La courbe en trait plein vert est obtenue en ajustant l'énergie de site de l'impureté de manière à calibrer la position de la résonance large par rapport à la première singularité de van Hove.

On représente Fig.4.3(Fig.4.4) les courbes de transmission $T(E)$ en fonction de l'énergie, obtenues pour un nanotube $(10, 10)$ substitué par une impureté de bore(azote). On représente les différentes courbes obtenues lorsque l'on fait varier le paramètre δE_{onsite} sur le site de l'impureté(seul paramètre ajustable de la méthode). Le calcul *ab initio* de référence(étalon) est celui de Choi[55], numérisé sur la figure(points rouges). On commence par déterminer le paramètre de saut à partir de l'article original, en évaluant la distance entre premières singularités de van Hove(dans un calcul liaisons fortes, les énergies sont exprimées en unités de ce terme de saut). On trouve une intégrale de saut effective $t_{Choi} = 2.47$ eV(terme de saut adopté par la suite). La correction d'énergie de site δE_{onsite} est ensuite ajustée de telle manière que la distance

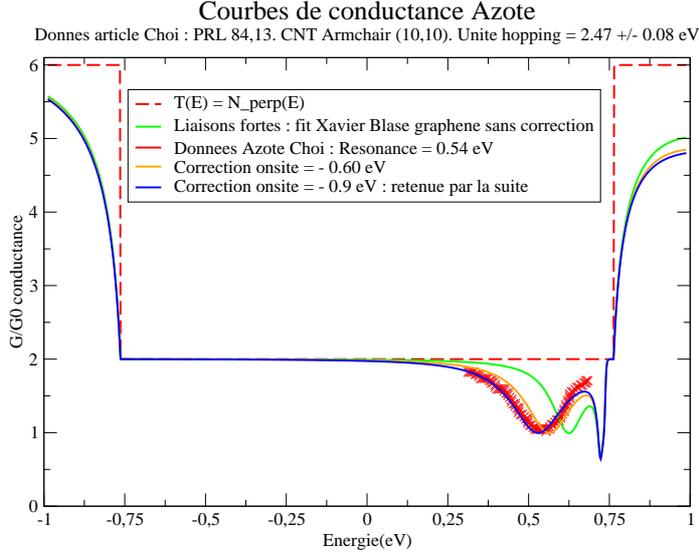


FIG. 4.4 – Coefficient de transmission en fonction de l’énergie $T(E)$ obtenu pour un nanotube (10, 10) lorsqu’une impureté d’azote est substituée à un atome de carbone du réseau. Les points rouges correspondent aux données numérisées de l’article de Choi[55]. La courbe en trait plein vert est obtenue en ajustant l’énergie de site de l’impureté de manière à calibrer la position de la résonance large par rapport à la première singularité de van Hove.

entre la résonance la plus large et la première singularité coïncide avec le calcul de Choi (la courbe optimale obtenue est représentée en trait plein bleu sur la figure). Un seul paramètre ajustable permet donc de reproduire la position ainsi que la forme des résonances[60]. Pour interpréter l’existence de ces résonances, un premier argument peut être avancé[55]. Le potentiel de diffusion sur une impureté est constitué d’une partie courte portée (site de l’impureté et ses premiers voisins) ainsi que d’une queue plus longue portée (10\AA). Un tel potentiel brise la symétrie par réflexion du tube armchair (symétrie par rapport au plan transverse contenant l’impureté) et génère deux états quasi-liés de parité définie. Le premier état pair donne naissance à la résonance large (basse énergie ou “s-wave”) alors que le deuxième état impair donne lieu à la résonance fine proche de la première singularité (ou “p-wave”). Chaque résonance se caractérise par la perte d’un canal de conduction de parité donnée et se situe du côté de la bande $\pi(\pi^*)$ pour le bore (l’azote) du fait du caractère accepteur (donneur) d’électron de l’impureté. Une explication plus détaillée du mécanisme physique d’apparition de ces résonances est développée dans le paragraphe suivant.

4.2.2 Interprétation des résonances : résonances de Fano.

La notion de résonance est une notion fondamentale en physique, présente dans toutes les branches de cette discipline. En particulier, la physique des hautes énergies décrit l’apparition de particules instables lors de collisions inélastiques par une résonance dans la section efficace de diffusion (résonance de Breit et Wigner). Une classe plus générale de résonances fut mise en évidence par Fano (une résonance de Breit et Wigner est un cas particulier de résonance de Fano) : certains spectres d’excitation atomiques (révélés

par diffusion inélastique d'électrons) présentent des résonances asymétriques et fines[61] dont l'origine est un mécanisme de couplage entre un état auto-ionisé et un continuum. Ce mécanisme générique est également à l'origine des phénomènes de rétro-diffusion élastique dans les guides d'onde électroniques multimodes, où un état lié d'une sous-bande se couple à un continuum d'une autre sous-bande[62]. De manière formelle, l'étude des résonances de Fano se ramène à celle des propriétés analytiques du facteur de transmission $T(E)$, où une résonance est associée à une paire zéro-pôle du facteur de transmission [63]. Le langage commun à tous ces phénomènes est celui de la théorie de la diffusion en mécanique quantique(voir la revue de la référence[64] sur l'application de ce formalisme aux problèmes de transport dans les systèmes quasi-unidimensionnels). Dans cette partie, nous utilisons l'outil analytique de la décomposition en modes(voir partie précédente de la thèse) pour interpréter l'émergence de résonances de Fano dans les courbes de transmission des nanotubes armchair et zigzag métalliques en présence d'une impureté(voir paragraphe précédent sur les impuretés de bore ou d'azote). Nous dérivons des expressions analytiques des facteurs de transmission, expressions permettant de connecter l'énergétique du potentiel d'impureté à la position et à la forme des résonances. Les propriétés de transport microscopiques des nanotubes métalliques en présence d'une impureté, sont intrinsèquement des propriétés caractéristiques des systèmes multi-modes(dont la description va au delà d'une description du transport strictement unidimensionnelle).

Cas d'une chaîne 1D en présence d'une impureté en substitution :

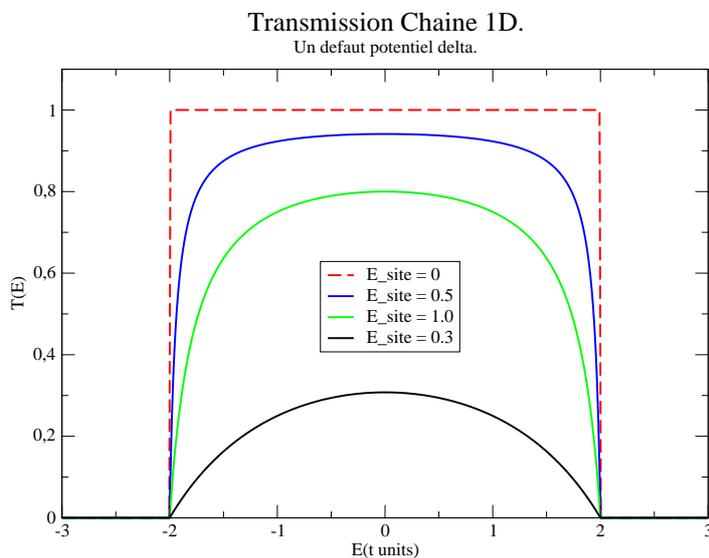


FIG. 4.5 – Facteur de transmission pour une chaîne 1D caractérisée par un terme de saut t en présence d'une impureté diffusante sur le site 1. Le potentiel d'impureté delta(portée du potentiel nulle) est décrit par le terme de site E_1 .

Afin de préciser l'origine physique des résonances présentes dans les courbes de transmission, on commence par étudier en détail le cas simplifié d'un site contenant une impureté(site numéro 1) et contacté à deux chaînes 1D semi-infinies, caractérisées par un terme de saut t et des contacts parfaits(les

contacts sont pris au niveau des sites 0 et 2). Le facteur de transmission cohérent est calculé analytiquement en utilisant le formalisme de transport développé dans la première partie de la thèse. Sur la figure Fig.4.5, nous représentons le coefficient de transmission obtenu lorsque l'on fait varier l'intensité E_1 du potentiel de désordre (le potentiel d'impureté a pour hamiltonien : $\hat{V} = E_1|1\rangle\langle 1|$). Après renormalisation des électrodes 0 et 2, on peut se ramener à un hamiltonien effectif non linéaire à un site, caractérisé par l'énergie de site (complexe) : $\tilde{E}_1(E) = E_1 + 2\Sigma_{1D}^{(R)}(E)$. Le terme de contact des électrodes est donné par $\Gamma_{1D}(E) = \sqrt{4t^2 - E^2}\theta(4t^2 - E^2)$ et la fonction de Green locale comme le facteur de transmission s'expriment analytiquement :

$$G_{11}^{(R)}(E) = \frac{1}{i\Gamma_{1D}(E) - E_1}$$

$$T(E) = \frac{4t^2 - E^2}{E_l^2 - E^2}\theta(4t^2 - E^2)$$

$$E_l = \sqrt{4t^2 + E_1^2}$$

On remarque que le facteur de transmission a un pôle pour des énergies $E_{\pm} = \pm E_l$ situées en dehors des bords de bande (donc dans la zone où la transmission est nulle). Ce pôle dans le prolongement analytique de $T(E)$ sur l'axe réel des énergies (en dehors des bords de bande) est associé à l'existence de deux états liés d'impureté existant indépendamment d'une onde excitatrice incidente se propageant dans le système (le facteur de transmission mesurant le rapport entre l'onde transmise et l'onde excitatrice incidente diverge en l'absence d'excitation). Un modèle simple montre que ces états liés sont associés à des états propres électroniques évanescents, *c.a.d* des états localisés au voisinage de l'impureté.

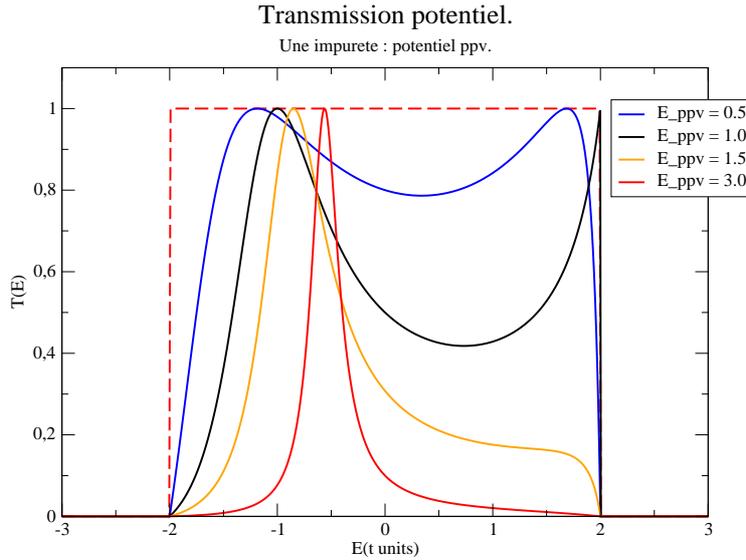


FIG. 4.6 – Facteur de transmission pour une chaîne 1D caractérisée par un terme de saut t et une impureté diffusante sur le site 1. Cas d'un potentiel d'impureté caractérisé par un terme de site $E_1 = 0$ localisé sur l'impureté et un terme E_2 variable sur les atomes plus proches voisins de l'impureté.

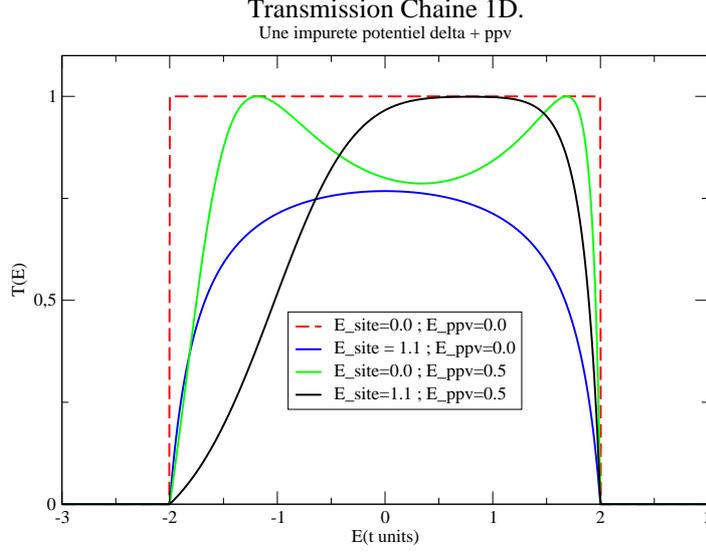


FIG. 4.7 – Facteur de transmission pour une chaîne 1D caractérisée par un terme de saut t et une impureté diffusante sur le site 1. Cas d'un potentiel d'impureté caractérisé par un terme de site E_1 localisé sur l'impureté et un terme E_2 sur les atomes plus proches voisins de l'impureté.

Un cas un peu plus compliqué est obtenu pour une portée du potentiel d'impureté non nulle, caractérisée par un terme de site E_2 sur les atomes plus proches voisins numéro 0 et 2 de l'impureté. Le potentiel de désordre est donc donné par le hamiltonien $\hat{V} = E_1|1\rangle\langle 1| + E_2(|0\rangle\langle 0| + |2\rangle\langle 2|)$. Après renormalisation des électrodes 0 et 1 et décimation du site de l'impureté numéro 1, la fonction de Green non diagonale et le facteur de transmission analytique s'expriment comme :

$$\begin{aligned}
 G_{02}^{(R)}(E) &= \frac{t^2}{\left(\frac{E+i\Gamma_{1D}(E)}{2} - E_2\right)\left\{\left(E - E_1\right)\left(\frac{E+i\Gamma_{1D}(E)}{2} - E_2\right) - 2t^2\right\}} \\
 T(E) &= \frac{t^4(4t^2 - E^2)}{E_2^2\left[E - \left(E_2 + \frac{t^2}{E_2}\right)\right]P_3(E)}\theta(4t^2 - E^2) \\
 P_3(E) &= E^3 + \left[\frac{t^2}{E_2} - (2E_1 + E_2)\right]E^2 + [E_1(E_1 + 2E_2) - 4t^2]E \\
 &\quad + E_1[4t^2 - E_1E_2] - \frac{t^2}{E_2}[4t^2 + E_1^2]
 \end{aligned}$$

Le facteur de transmission est une fraction rationnelle présentant une plus grande richesse analytique que la précédente. Le prolongement analytique de $T(E)$ sur le plan complexe présente quatre pôles : un pôle réel et trois pôles associés aux racines du polynôme de degré trois $P_3(E)$. Ce polynôme étant à coefficients réels, les racines sont constituées d'une racine réelle et d'une paire conjuguée de racines complexes. Les pôles réels sont associés aux états liés du potentiel alors que les racines complexes aux états quasi-liés (présentant une durée de vie finie). La figure Fig.4.6 montre le cas où $E_1 = 0$ et le terme E_2 est progressivement augmenté jusqu'à obtenir une barrière tunnel lorsque $E_2 \rightarrow +\infty$. On observe la formation d'un pic proche de $E = 0$ associé à une résonance sur l'état discret 1 entre les électrodes. Cette limite $|E_2| \gg |t|$

et $|E_2| \gg |E|$ est obtenue comme :

$$T(E) \approx \frac{4t^6}{E_2^4 [E + 2\frac{t^2}{E_2}]^2}$$

On obtient un profil de résonance Lorentzien (symétrique). A la limite $E_2 \rightarrow +\infty$, la transmission est nulle presque partout (sauf en $E = 0$). Le cas où le terme de site n'est plus nul $E_1 \neq 0$ est montré figure Fig.4.7. Le facteur de transmission présente une grande variété de formes (symétriques ou non) modulées par les termes de site E_1 et E_2 .

Cas d'un nanotube (n, n) avec une impureté en substitution :

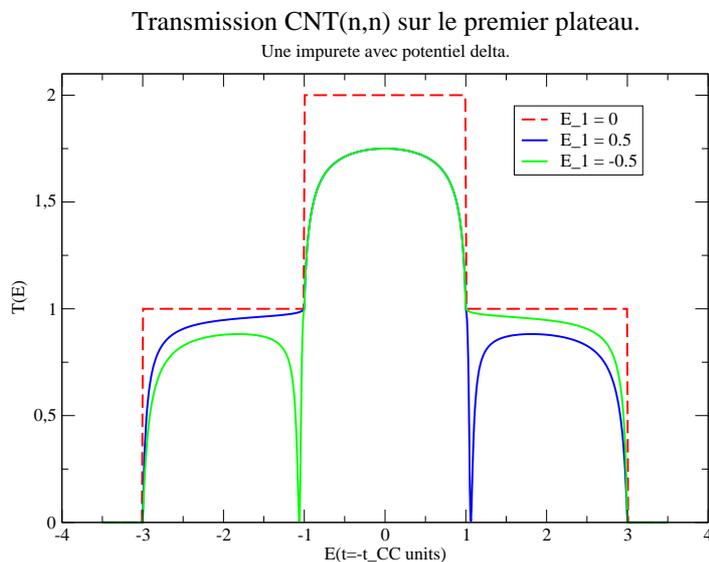


FIG. 4.8 – Facteur de transmission pour un nanotube $(6, 6)$ en présence d'une impureté diffusante sur la couche 1. Cas d'un potentiel d'impureté caractérisé par un terme de site v_1 localisé sur l'impureté. Le calcul de $T(E)$ est effectué analytiquement à l'aide de la décomposition en modes, en restreignant le problème au sous-espace des modes métalliques $\{q = 0, q = n\}$.

On considère un nanotube (n, n) pour lequel une impureté a été placée au centre du système contacté (couche 1). On utilise la décomposition en modes (voir partie précédente de la thèse) en se restreignant par la suite au sous-espace des modes métalliques $q = 0(n)$. On fait l'hypothèse d'un potentiel d'impureté caractérisé par un terme de site v_1 sur le site de l'impureté et un terme v_2 sur les sites plus proches voisins de l'impureté (couches 0 et 2). Dans l'espace des modes métalliques, le potentiel d'impureté est purement intracouche et s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{V}_{00} &= \hat{V}_{22} = V_2 \{\text{Id} + \sigma_x\} \\ \hat{V}_{11} &= (V_1 + V_2)\text{Id} + (V_2 - V_1)\sigma_x \\ V_{1(2)} &= \frac{v_{1(2)}}{2n} \end{aligned}$$

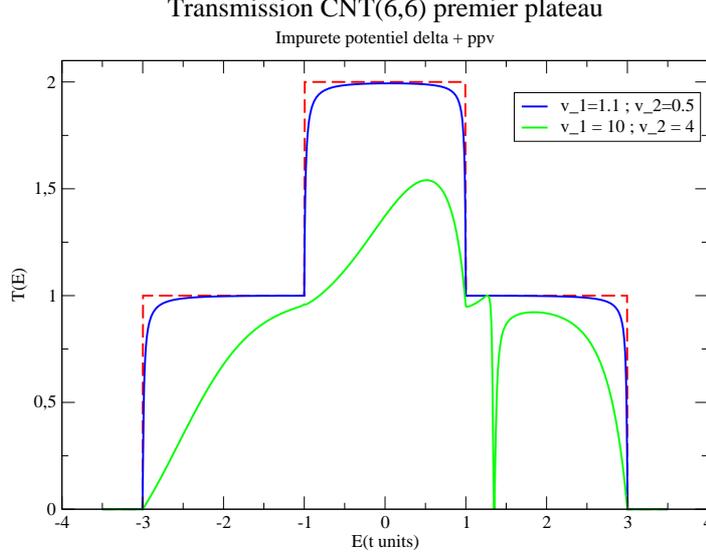


FIG. 4.9 – Facteur de transmission pour un nanotube (6, 6) en présence d’impureté diffusante sur la couche 1. Cas d’un potentiel d’impureté caractérisé par un terme de site v_1 localisé sur l’impureté et un terme de saut v_2 pour les atomes plus proches voisins. Le calcul de $T(E)$ est effectué analytiquement à l’aide de la décomposition en modes, en restreignant le problème au sous-espace des modes métalliques $\{q = 0, q = n\}$.

Le cas $v_2 = 0$ est simple et analytique (voir Fig.4.8 pour un nanotube (6, 6)). En renormalisant les électrodes sur les couches 0 et 2, il est aisé de trouver une expression analytique pour $T(E)$:

$$\begin{aligned}
T(E) &= \left\{ 1 + \frac{\Gamma_+^2(E)\Gamma_-^2(E)}{\Gamma_+^2(E)\Gamma_-^2(E) + V_1^2[\Gamma_+(E) + \Gamma_-(E)]^2} \right\} \theta(4t^2 - (E - t)^2) \theta(4t^2 - (E + t)^2) \\
&+ \left\{ 1 - \frac{V_1^2 \gamma_-^2(E)}{V_1^2 \gamma_-^2(E) + \Gamma_+^2(E)[\gamma_-(E) - V_1]^2} \right\} \theta(4t^2 - (E - t)^2) \theta((E + t)^2 - 4t^2) \\
&+ \left\{ 1 - \frac{V_1^2 \gamma_+^2(E)}{V_1^2 \gamma_+^2(E) + \Gamma_-^2(E)[\gamma_+(E) - V_1]^2} \right\} \theta((E - t)^2 - 4t^2) \theta(4t^2 - (E + t)^2) \\
\Gamma_{\pm}(E) &= \sqrt{4t^2 - (E \mp t)^2} \\
\gamma_{\pm}(E) &= \sqrt{(E \mp t)^2 - 4t^2} \operatorname{sgn}(E \mp t)
\end{aligned}$$

L’effet notable sur la courbe bleue ($v_1 = 0.5 \geq 0$) de la figure Fig.4.8 est l’apparition d’une résonance fine asymétrique dans la zone $E \in]t, 3t[$, pour laquelle le canal (+) ($q = 0$) est ouvert et le canal (-) ($q = n$) est fermé. Dans la zone $E \in]-3t, -t[$, au contraire nous n’observons pas de telle résonance. L’origine physique de ce phénomène de résonance est simple. Si artificiellement nous imposons un couplage nul entre les modes $\{q = 0, q = n\}$ mais gardons le couplage intramode non nul, alors chaque mode unidimensionnel présente des états liés de résonance situés sur les bords de bande (voir partie précédente pour la chaîne 1D en présence d’un défaut localisé). En particulier, pour $E \in]t, 3t[$ le mode (-) est fermé mais possède un état lié en $E_l = \sqrt{V_1^2 + 4t^2} - t$ situé en dehors de la bande. Lorsque le couplage intermode est rebranché à sa valeur $-V_1 \sigma_x \neq 0$, l’état lié du mode (-) fermé se couple au continuum du canal ouvert (+), donnant naissance à une résonance

de Fano [62]. Par la suite, on recherche la forme analytique caractéristique de cette résonance. L'état lié considéré est obtenu par la condition $T(E) = 0$, lorsque $E \in]t, 3t[$. La formule analytique nous donne immédiatement l'énergie de résonance $E_{res} = E_l = \sqrt{V_1^2 + 4t^2} - t$ coïncidant avec la position de l'état lié précédemment évoqué. On remarque de plus que cette résonance existe dans ce domaine d'énergie si et seulement si $V_1 \geq 0$ (ce qui explique symétriquement l'absence de résonance dans le domaine $E \in]-3t, -t[$ pour $V_1 \leq 0$). Par la suite, on effectue un développement limité au voisinage de la résonance, *c.a.d* $E = E_{res} + \delta E$ avec $\delta E \rightarrow 0$ et on obtient le profil de Fano[61] :

$$\begin{aligned}
T(\delta E) &= \approx T_{bg} \frac{\delta E^2}{V_1^2 + \kappa(\delta E + E_0)^2} \\
T_{bg} &= \frac{[E_{res}^3(4t - E_{res}) + V_1^4]E_{res}^3(4t - E_{res})}{[E_{res}^3(4t - E_{res}) - 4t^2V_1^2]V_1^4} \\
\kappa &= \frac{[E_{res}^3(4t - E_{res}) + V_1^4]^2}{[E_{res}^3(4t - E_{res}) - 4t^2V_1^2]V_1^4} \\
E_0 &= V_1 \frac{E_{res}V_1^3}{E_{res}^3(4t - E_{res}) + V_1^4}
\end{aligned}$$

caractérisé par un terme de transmission de background T_{bg} , un terme pilotant la finesse de la résonance κ et un terme d'asymétrie E_0 . Le cas où $V_2 \neq 0$ est représenté sur la figure Fig.4.9 dans un cas non réaliste où $v_1 = 10$ et $v_2 = 4$ et un cas où le potentiel d'impureté coïncide avec celui du bore jusqu'au premiers voisins $v_1 = 1.1$ et $v_2 = 0.5$. On remarque que la résonance de Fano est toujours présente dans le premier cas, contrairement au second cas. Le profil résonant des courbes $T(E)$ pour le cas d'une impureté de bore ou d'azote n'est donc pas expliqué par la décomposition en modes restreinte aux modes métalliques (approximation unidimensionnelle). Cependant, le phénomène physique de résonance de Fano est éclairé, suggérant une explication heuristique aux résonances s et p . En substituant un atome de carbone par un atome de bore, deux états quasi-liés de résonance associés au mode $q = 1$ fermé (première sous-bande) sont créés dans le premier plateau $\{q = 0, q = n\}$ ouvert. Ces états quasi-liés du canal fermé $q = 1$ se couplent alors aux continuum des canaux ouverts $q = 0(n)$, donnant lieu à deux résonances de Fano : une large basse énergie symétrique et une fine asymétrique proche de la première singularité de van Hove. L'étude des propriétés de transport dans un système quasi-unidimensionnel s'inscrit donc dans le cadre plus général de la théorie des résonances de Fano[64]. Les résonances observées sont caractéristiques de la nature multi-modes du système considéré.

Sur la figure Fig.4.10, on montre le facteur de transmission calculé numériquement pour un nanotube armchair (10, 10) avec un défaut ponctuel caractérisé par une énergie sur le site de l'impureté $V = 1.0(t_{CC})$. La courbe présente bien une résonance asymétrique fine au voisinage de la première sous-bande. Cependant, la deuxième résonance large n'est pas présente : notre potentiel delta n'est pas donc pas suffisant pour approximer le potentiel longue portée du bore (un modèle restreint aux premiers voisins n'est pas suffisant non plus).

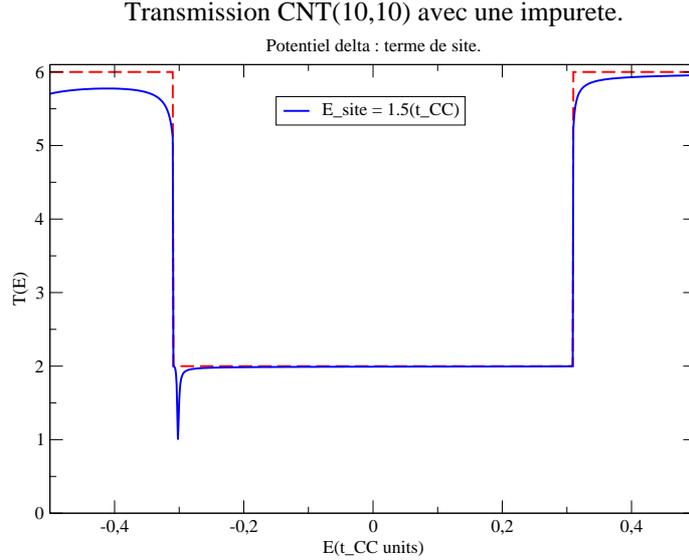


FIG. 4.10 – Facteur de transmission d’un nanotube (10,10) calculé numériquement, en présence d’un potentiel delta caractérisé par une énergie sur le site de l’impureté $V = 1.0(t_{CC})$.

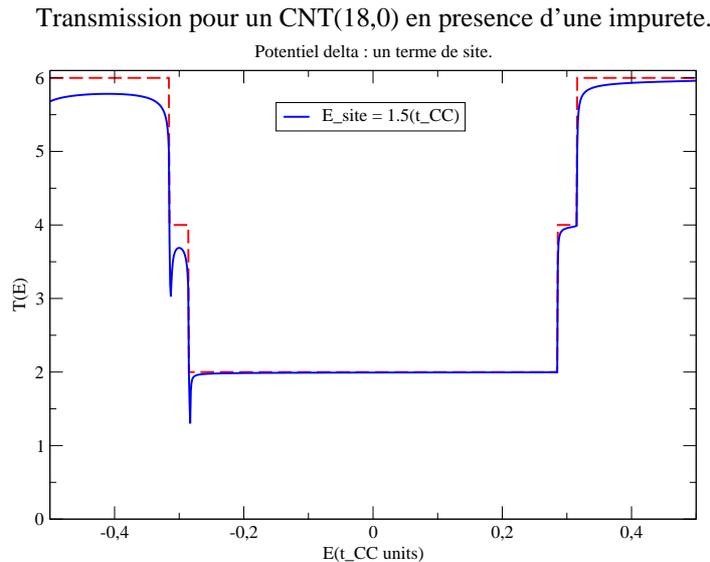


FIG. 4.11 – Facteur de transmission d’un nanotube zigzag métallique (18,0) calculé numériquement, en présence d’un potentiel delta caractérisé par une énergie sur le site de l’impureté $V = 1.0(t_{CC})$.

Cas d’un nanotube $(n,0)$ avec une impureté en substitution :

Le cas du nanotube $(n,0)$ est plus simple à traiter analytiquement. On commence par étudier un modèle équivalent où une chaîne $1D$ de paramètre de saut $t = 1.0$ est couplée à une chaîne à deux atomes par maille de paramètres de saut $t_1 = 2.0$ et $t_2 = 1.0$. Le couplage a lieu uniquement sur la couche centrale et est défini par un terme $V = 0.5$ couplant les deux modes entre eux. Une énergie de site prise égale à V couple chaque mode à lui même. Un tel modèle est un modèle minimal de nanotube zigzag métallique soumis à un potentiel de désordre delta (voir décomposition en modes). La correspon-

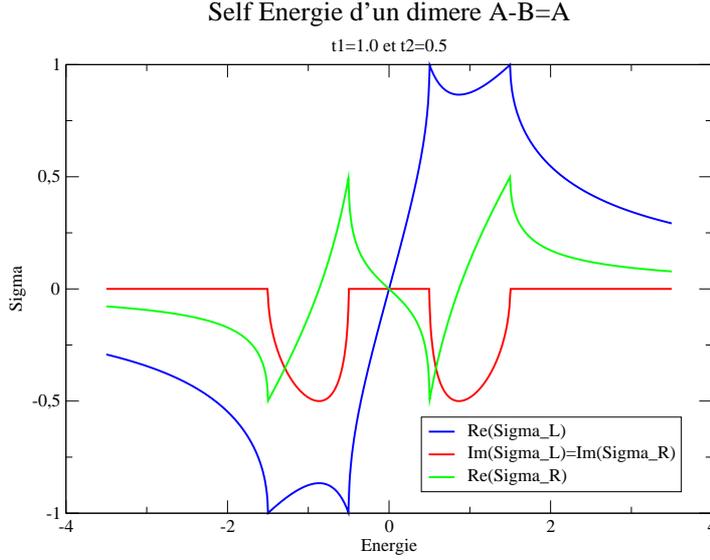


FIG. 4.12 – Self énergie retardée d’une chaîne à deux atomes par maille caractérisée par des énergies de site nulles ainsi que des termes de saut $t_1 = 1.0$ et $t_2 = 0.5$.

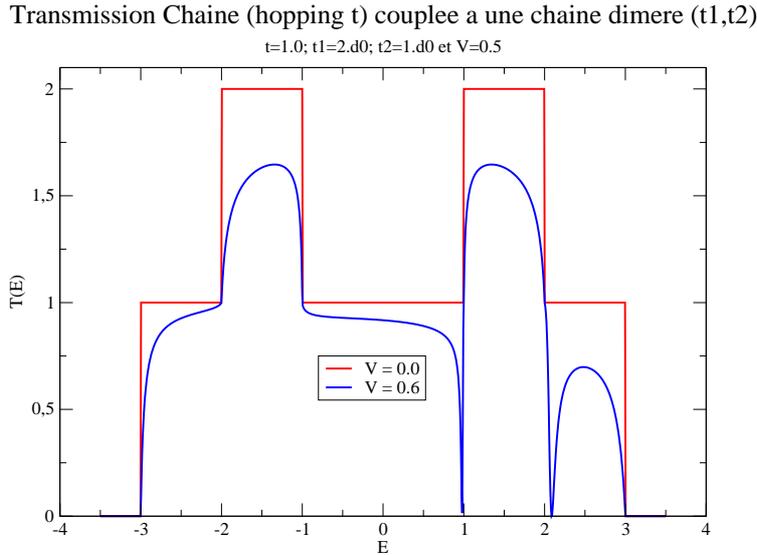


FIG. 4.13 – Facteur de transmission d’un conducteur comportant deux modes : un mode étant une chaîne 1D parfaite caractérisée par le terme de saut $t = 1.0$, l’autre mode étant une chaîne à deux atomes par maille caractérisée par les termes de saut $t_1 = 2.0$ et $t_2 = 1.0$.

dance se fait en notant $V = \frac{v}{n}$ et en remarquant que deux modes métalliques se propagent au voisinage du niveau de Fermi. Nous commençons par dériver l’expression analytique de la self énergie retardée gauche et droite pour la chaîne à deux atomes par maille (expression nécessaire au calcul analytique du facteur de transmission et représentée figure Fig.4.12). Pour ce faire, il suffit de résoudre l’équation de Dyson :

$$\Sigma_{R(L)}(E) = \frac{t_{1(2)}^2}{E - \frac{t_{2(1)}^2}{E - \Sigma_{R(L)}(E)}}$$

$$\text{Im}\Sigma_{R(L)}(E) \leq 0$$

La solution de cette équation est obtenue simplement en notant $\mathcal{E}_1 = ||t_2| - |t_1||$ et $\mathcal{E}_2 = |t_1| + |t_2|$.

$$\begin{aligned}\Sigma_R(E) &= \frac{1}{2}\left\{E + \frac{t_1^2 - t_2^2}{E} - i\Gamma_R(E)\right\} \text{ si } E \in [-\mathcal{E}_2, -\mathcal{E}_1] \cup [\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2] \\ &= \frac{1}{2}\left\{E + \frac{t_1^2 - t_2^2}{E} - \text{sign}(E)\gamma_R(E)\right\} \text{ si } E \in]-\infty, -\mathcal{E}_2[\cup]\mathcal{E}_2, +\infty[\\ &= \frac{1}{2}\left\{E + \frac{t_1^2 - t_2^2}{E} - \text{sign}\left(\frac{t_1^2 - t_2^2}{E}\right)\gamma_R(E)\right\} \text{ si } E \in]-\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_1[\\ \Gamma_R(E) &= \sqrt{4t_1^2 - \left[E + \frac{t_1^2 - t_2^2}{E}\right]^2} \\ \gamma_R(E) &= \sqrt{-4t_1^2 + \left[E + \frac{t_1^2 - t_2^2}{E}\right]^2}\end{aligned}$$

Le système présente donc un gap pour $t_1 \neq t_2$ (évident si l'on considère la structure de bandes du dimère). En présence d'un terme de couplage de magnitude V sur un site du dimère, il est aisé de montrer (en recherchant les pôles du facteur de transmission) que le spectre est constitué d'un continuum dans la bande permise, ainsi que de quatre états liés $\pm E_{l,1}, \pm E_{l,2}$ situés de part et d'autre des bords de bande, et où $E_{l,1} = \frac{1}{2}\{\sqrt{V^2 + 4t_1^2} + \sqrt{V^2 + 4t_2^2}\}$, $E_{l,2} = \frac{1}{2}\{\sqrt{V^2 + 4t_1^2} - \sqrt{V^2 + 4t_2^2}\}$. Lorsque l'on branche le couplage avec la chaîne 1D parfaite, ses états liés se couplent au continuum de la chaîne et donnent lieu à des résonances de Fano dans le facteur de transmission $T(E)$. On se place par la suite dans le régime de paramètres $\mathcal{E}_1 < 2|t| < \mathcal{E}_2$, si bien qu'il existe un domaine en énergie où le canal associé à la chaîne 1D parfaite (noté (0)) est ouvert et le canal associé à la chaîne dimérisée (noté (1)) est fermé. Par la même démarche que dans le paragraphe précédent, on détermine analytiquement le facteur de transmission (voir figure Fig.4.13) :

$$\begin{aligned}T(E) &= \frac{\Gamma_0(E)^2[\text{sign}\left(\frac{t_1^2 - t_2^2}{E}\right)\gamma_1(E) - V]^2}{\Gamma_0(E)^2[\text{sign}\left(\frac{t_1^2 - t_2^2}{E}\right)\gamma_1(E) - V]^2 + V^2\gamma_1(E)^2} \text{ si } E \in]-\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_1[\\ &= \frac{\Gamma_1(E)^2[\text{sign}(E)\gamma_0(E) - V]^2}{\Gamma_1(E)^2[\text{sign}(E)\gamma_0(E) - V]^2 + V^2\gamma_0(E)^2} \text{ si } E \in]-\mathcal{E}_2, -2|t|[\cup]2|t|, \mathcal{E}_2[\\ &= \frac{V^2[\Gamma_0(E) + \Gamma_1(E)]^2 + 2\Gamma_0^2(E)\Gamma_1^2(E)}{V^2[\Gamma_0(E) + \Gamma_1(E)]^2 + \Gamma_0^2(E)\Gamma_1^2(E)} \text{ si } E \in [-\mathcal{E}_2, -\mathcal{E}_1] \cup [\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2]\end{aligned}$$

où :

$$\begin{aligned}\Gamma_0(E) &= \sqrt{4t^2 - E^2} \\ \gamma_0(E) &= \sqrt{-4t^2 + E^2} \\ \Gamma_1(E) &= \Gamma_R(E) \\ \gamma_1(E) &= \gamma_R(E)\end{aligned}$$

Pour $V = 0.5 > 0$, l'état lié $E_{l,1}$ du canal (1) fermé se couple au continuum du canal (0) ouvert et donne lieu à une résonance de Fano. Le cas réel du tube zigzag est cependant plus complexe car le continuum de deux canaux ouverts (sous-bandes métalliques) se couple aux états liés de quatre canaux fermés (premières sous-bandes). On se propose d'explorer analytiquement ce problème, avant d'aboutir à la solution numérique de la figure Fig.4.11.

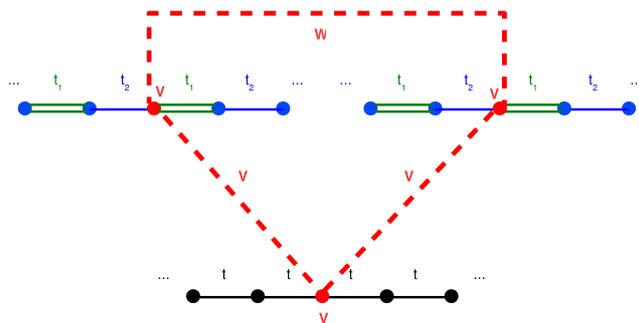


FIG. 4.14 – Représentation d'une chaîne à deux atomes par maille caractérisée par des énergies de site nulles ainsi que des termes de saut $t_1 = 2.0$ et $t_2 = 1.0$, couplée à une chaîne $1D$ parfaite de facteur de saut $t = 1.0$. Les termes de couplage entre modes sont notés V et W .

Transmission Chaîne $1D$ hopping t couplée deux chaînes (t_1, t_2) et (t_3, t_4) .

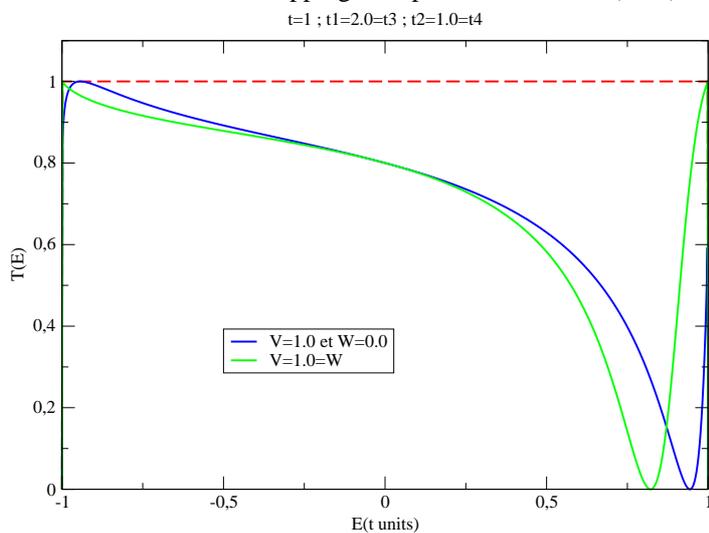


FIG. 4.15 – Facteur de transmission d'une chaîne à deux atomes par maille caractérisée par des énergies de site nulles ainsi que des termes de saut $t_1 = 2.0$ et $t_2 = 1.0$, couplée à une chaîne $1D$ parfaite de facteur de saut $t = 1.0$. Les termes de couplage entre modes sont notés V et W .

On s'intéresse tout d'abord au cas représenté Fig.4.14, où la chaîne $1D$ (mode (0)) précédente est couplée à deux chaînes dimérisées (modes (1) et (2)) de même nature. On note V le couplage entre modes (0) et modes $\{(1), (2)\}$ et W le couplage entre les deux modes dégénérés (1) et (2). Chaque mode comporte un terme de site V au niveau du site de l'impureté. On s'intéresse maintenant à la fenêtre en énergie où le canal (0) est ouvert alors que les canaux $\{(1), (2)\}$

sont fermés, *c.a.d* pour $E \in] - \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_1[$. On trouve une expression analytique du facteur de transmission :

$$T(E) = \frac{\Gamma_0(E)^2 \{ [\text{sign}(\frac{t_1^2 - t_2^2}{E}) \gamma_1(E) - V]^2 - W^2 \}^2}{\Gamma_0(E)^2 \{ [\text{sign}(\frac{t_1^2 - t_2^2}{E}) \gamma_1(E) - V]^2 - W^2 \}^2 + V^2 [(W - V)^2 - \gamma_1(E)^2]^2}$$

On observe(Fig.4.15) essentiellement le même phénomène que pour le cas simple où il n'y a que deux modes (0) et (1) : l'état quasi-lié du mode fermé (0) se couple au continuum des deux modes ouverts $\{(1), (2)\}$ donnant lieu à une résonance de Fano. Le couplage entre les modes (1) et (2) va cependant décaler la résonance de Fano par rapport à la position de l'état lié initial(comparer la courbe $W = 0$ (bleue) à la courbe $W = 1.0$ (verte) sur la figure Fig.4.15).

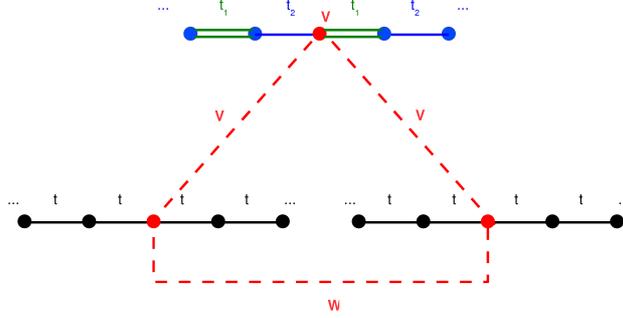


FIG. 4.16 – Représentation d'une chaîne à deux atomes par maille caractérisée par des énergies de site nulles ainsi que des termes de saut $t_1 = 2.0$ et $t_2 = 1.0$, couplée à deux chaînes 1D parfaites de facteur de saut $t = 1.0$. Les termes de couplage entre modes sont notés V et W .

Pour terminer, nous considérons le cas symétrique, où deux chaînes 1D parfaites notées (0) et (0') sont couplées à une chaîne dimérisée notée (1)(voir Fig.4.16). Dans la même fenêtre en énergie où les modes $\{(0), (0')\}$ sont ouverts et le mode (1) fermé, on obtient une expression analytique du facteur de transmission :

$$T(E) = \frac{2\Gamma_0(E)^2 \{ \Gamma_0(E)^2 [\eta_1(E) \gamma_1(E) - V]^2 + V^2 \gamma_1(E)^2 + [\eta_1(E) \gamma_1(E) W - V(V - W)]^2 \}^2}{4V^2 \Gamma_0(E)^2 \gamma_1(E)^2 + \{ [\eta_1(E) \gamma_1(E) - V] [V^2 - W^2 - \Gamma_0(E)^2] + 2V^2 (V - W) \}^2}$$

$$\eta_1(E) = \text{sign}(\frac{t_1^2 - t_2^2}{E})$$

On obtient sur la courbe Fig.4.17 le même type de résonance asymétrique, à la seule différence que deux modes ouverts sont accessibles au lieu de un précédemment. Au niveau de la résonance, la conductance chute de un canal de conduction(tombant à G_0 au lieu de zéro). Le modèle de potentiel delta permet donc à l'aide d'un mécanisme de résonance de Fano d'expliquer la résonance fine et asymétrique p ayant lieu au voisinage d'une première sous-bande pour le bore ou l'azote en substitution, dans un nanotube métallique. Ce modèle minimal ne rend cependant pas compte de la résonance large, symétrique plus basse énergie s . Cette dernière à probablement pour origine

Transmission deux chaîne 1D hopping t couplée a une chaîne dimere (t_1, t_2)
 $t=1.0$; $t_1=2.0$ et $t_2=1.0$

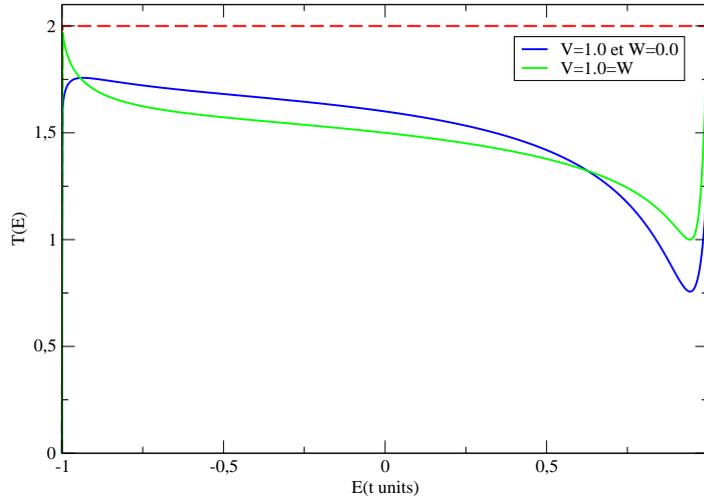


FIG. 4.17 – Facteur de transmission pour une chaîne à deux atomes par maille caractérisée par des énergies de site nulles ainsi que des termes de saut $t_1 = 2.0$ et $t_2 = 1.0$ couplée à deux chaîne 1D parfaites de facteur de saut $t = 1.0$. Les termes de couplage entre modes sont notés V et W .

le couplage des modes accessibles à un état lié proche du continuum, associé à la partie longue portée du potentiel. La forme de la résonance s est alors proche d'une résonance de Breit et Wigner (obtenu à partir du facteur de Fano lorsque le facteur d'asymétrie tend vers zéro).

Une brève conclusion : Lien entre résonances et symétries du nanotube.

A l'issue de cette partie, nous avons exploré les conséquences d'un potentiel généré par une impureté de bore ou d'azote substituée à un atome de carbone appartenant au réseau du nanotube métallique considéré, sur le coefficient de transmission $T(E)$. Nous avons montré que la décomposition en modes restreinte aux sous-bandes métalliques ne permettait pas d'expliquer la présence de résonances de Fano au voisinage des bords de bande. Ce phénomène, intrinsèquement multi-modes (non unidimensionnel) s'explique par le couplage des états quasi-liés du potentiel appartenant à une (ou plusieurs) sous-bande(s) fermée(s) aux deux sous-bandes métalliques ouvertes. L'origine profonde de ces résonances est à rechercher dans la rupture de symétrie sphérique du potentiel d'impureté : la partie transverse du potentiel est invariante par rotation n'a pas d'effet notable sur le coefficient de transmission, alors que la partie longitudinale rompt la symétrie engendrée par le plan de réflexion orthogonal à la direction du tube et contenant l'impureté. En éliminant tous les cas possibles, il semble donc que l'existence d'une résonance symétrique (asymétrique) large (fine) à basse énergie (proche du bord de bande) soit due à un état quasi-lié d'impureté proche (éloigné) en énergie du continuum et de parité définie paire (impaire). Ces arguments sont développés numériquement dans la référence [55] et nécessitent l'existence de la queue de potentielle longue portée. Nous n'avons pas réussi à fournir un modèle entièrement analytique du facteur de transmission en présence d'une

impureté de bore ou d'azote (un modèle analytique est donné pour une distribution d'impuretés de concentration fixée dans la référence [67]). Nous avons cependant été capables de clarifier le mécanisme physique à l'origine de ces résonances et de calculer numériquement les facteurs de transmission à partir de la donnée du potentiel effectif d'impureté (la difficulté d'élaborer un modèle analytique vient de la queue longue portée du potentiel, responsable de l'essentiel de l'effet).

4.2.3 Problème avec une distribution d'impuretés :

Nous nous intéressons maintenant au problème d'une distribution d'impuretés placées de manière aléatoire le long d'un nanotube métallique. Pour un tube de longueur donnée L , on considère l'ensemble Ω des positions aléatoires d'impuretés de concentration (dopage) n_{dop} fixé. Le potentiel de désordre microscopique (potentiel de désordre chimique de type désordre d'Edwards [16]) généré par une distribution donnée de désordre pourra donc être construit à l'aide du potentiel effectif généré par une seule impureté (voir partie précédente et référence [65]) selon :

$$\hat{V}(\Omega) = \sum_{p_I \alpha_I \in \Omega} \sum_p \sum_{\alpha=0}^{2n-1} V_{d(p\alpha, p_I \alpha_I)} |p\alpha\rangle \langle p\alpha|$$

On note par la suite $p(\Omega)$ la distribution de probabilité des configurations de désordre. L'ensemble des grandeurs relatives au transport comme la conductance sera donc obtenue comme une moyenne d'ensemble $\bar{G} = \sum_{\Omega} p(\Omega) G(\Omega)$. Nous ferons par la suite l'hypothèse d'équiprobabilité de configurations de désordre, hypothèse revenant à minimiser l'information nécessaire concernant les détails microscopiques du potentiel de désordre. Les propriétés de transport d'un échantillon particulier dépendent bien entendu de la distribution de désordre considérée, et pour des échantillons de taille mésoscopique ($L \leq l_{\Phi}$), la moyenne d'ensemble échoue pour prédire les propriétés individuelles de ces derniers [66]. Nous sous-entendons donc qu'une moyenne d'ensemble sur des échantillons équivalents, *c.a.d* ayant les mêmes longueurs, rayon et chiralité ainsi que la même nature de dopage chimique à la même concentration, a pu être effectuée. Nous faisons remarquer que cette approche est naturelle dans l'étude des propriétés de transport basée sur les développements diagrammatiques (voir partie précédente de la thèse) des fonctions de Green à un ou deux points moyennées sur les configurations de désordre, de telle sorte que les régimes émergents de transport sont caractérisés par des grandeurs d'échelle moyennes (telle que le libre parcours moyen élastique ou la longueur de localisation). En ce qui concerne notre dopage chimique, la contrainte de dopage constant fait intervenir une échelle de longueur supplémentaire donnée par la distance moyenne entre impureté :

$$l_{imp} = \frac{a}{2nn_{dop}}$$

Pour un tube (10, 10) en présence d'un taux de dopage $n_{dop} = 0.1\%$ du même ordre de grandeur que ceux accessibles expérimentalement [49], la distance moyenne entre impuretés $l_{imp} = \frac{0.12}{n_{dop}} \text{Å} \approx 12 \text{ nm}$ est plus petite que la longueur du tube considéré. A l'issue de cette partie, nous avons donc construit

un potentiel de désordre réaliste, basé sur l'extraction d'un potentiel effectif généré par une seule impureté. Ce modèle est limité à des tubes faiblement dopés et ne prend en compte d'autres types de défauts tout aussi stables présents dans les nanotubes de carbone dopés à l'azote[51].

4.3 Régimes de transport au sein des tubes métalliques dopés à l'azote :

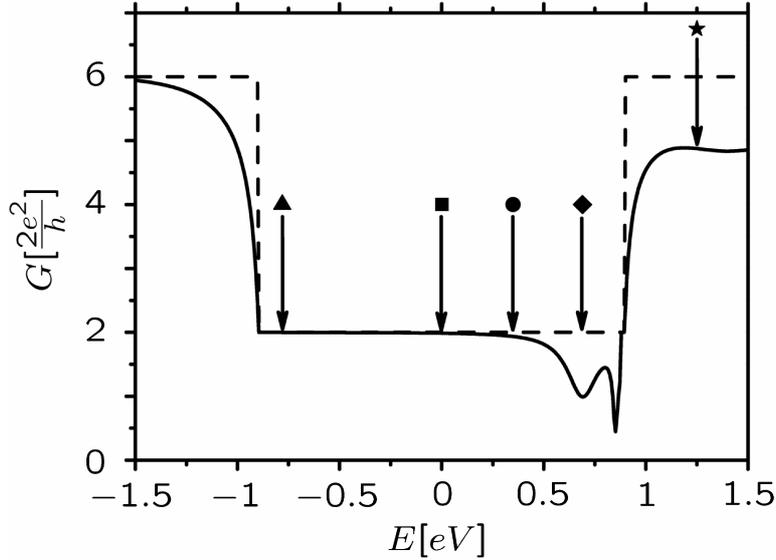


FIG. 4.18 – Ligne pleine : conductance en fonction de l'énergie pour un nanotube (10, 10) avec une impureté d'azote en substitution. Calcul liaisons fortes avec l'unité d'énergie donnée par le terme de saut $t_{CC} = 2.9$ eV. Ligne pointillée : conductance du tube parfait. Les flèches correspondent aux domaines d'énergie pertinents pour l'étude de transport. Adapté de la référence[60].

Nous utilisons dans cette partie le potentiel microscopique dérivé dans le paragraphe précédent afin d'explorer numériquement les lois d'échelles de la conductance. Nous considérons un nanotube armchair (n, n) dopé par des atomes d'azote et calculons le facteur de transmission en énergie à l'aide des méthodes numériques d'ordre N développées dans l'appendice. Le régime de transport étudié est un régime cohérent où la longueur de cohérence de phase est infinie (absence de mécanisme inélastique rompant la cohérence de phase).

4.3.1 La conductance vue comme indicateur statistique :

Nous considérons par la suite un nanotube armchair (10, 10) dopé en substitution avec des atomes d'azote de concentration $n_{dop} = 0.1\%$ fixée. Pour une configuration de désordre donnée, le facteur de transmission $T(\Omega) = \frac{G}{G_0}(\Omega)$ correspond à une superposition de résonances d'Azbel[31] associées à un mécanisme de diffusions multiples sur le potentiel d'impureté. Les propriétés de transport dépendent donc de la configuration de désordre choisie[66] et diffèrent notablement du problème de transport à une impureté (représenté figure Fig.4.18). Le facteur de transmission formellement obtenu comme un produit de matrices de transmission aléatoires (voir à ce propos la référence

[68]) est donc lui même considéré comme une variable aléatoire dont la distribution de probabilité est fonction entre autre de la longueur L du tube ainsi que de l'énergie E . De manière générique, les propriétés d'échelle de la conductance sont donc révélées par l'étude de la distribution de probabilité $p(T; E, L)$. En particulier, l'étude des deux premiers moments de cette distribution, *c.a.d* la valeur moyenne $\bar{T} = \frac{1}{\text{card}(\Omega)} \sum_{\Omega} T(\Omega)$ et la racine carrée

de la variance $\Delta T = \sqrt{\overline{T^2} - \bar{T}^2}$ sont les deux indicateurs statistiques auxquels on peut songer pour caractériser les régimes de transport émergents[69]. Nous nous focalisons sur une énergie $E = 0.35$ eV (représentée par une flèche avec un point sur la figure Fig.4.18) pour laquelle la totalité des régimes de transport depuis le régime balistique jusqu'au régime localisé peut être balayée avec la longueur du tube accessible. Les principales longueurs d'échelle pertinentes du transport sont le libre parcours moyen élastique l_e ainsi que la longueur de localisation ξ (voir la première partie de la thèse). Nous montrons comment la caractérisation des régimes de transport (menée à grâce à la l'étude statistique de la conductance) permet d'extraire ces longueurs d'échelles de manière précise à partir de lois phénoménologiques[65].

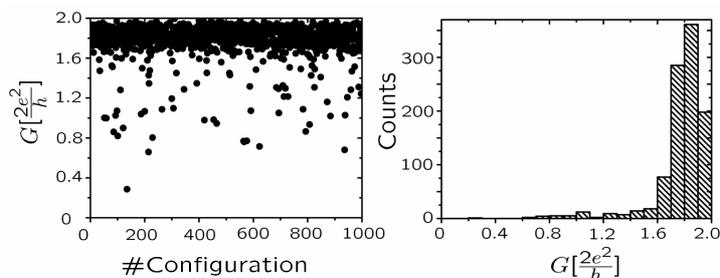


FIG. 4.19 – Histogramme du facteur de transmission T calculé numériquement pour un nanotube (10,10) dopé avec des atomes d'azote à la concentration $n_{dop} = 0.1\%$ fixée. La conductance est reportée pour $E = 0.35$ eV et une longueur $L = 20$ nm $< l_e$: la dispersion et l'historgramme du facteur de transmission sont représentés dans un régime quasi-balistique. Adapté de la référence [65].

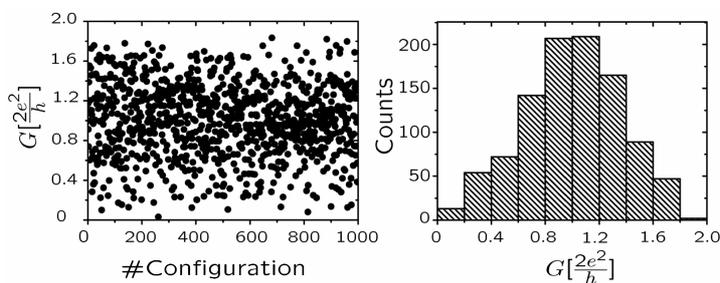


FIG. 4.20 – Histogramme du facteur de transmission T calculé numériquement pour un nanotube (10,10) dopé avec des atomes d'azote à la concentration $n_{dop} = 0.1\%$ fixée. La conductance est reportée pour $E = 0.35$ eV et une longueur $L = 122$ nm $\approx l_e$: la dispersion et l'historgramme du facteur de transmission sont représentés dans un régime intermédiaire entre un régime balistique et un régime de localisation forte. Adapté de la référence [65].

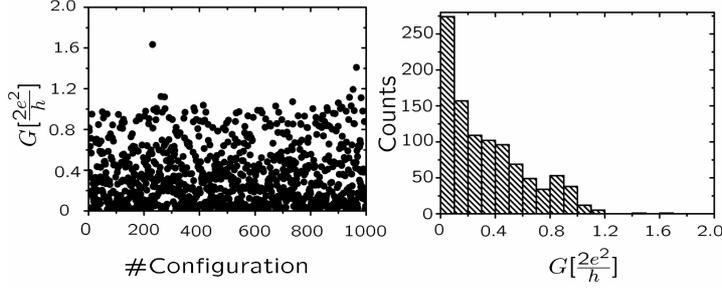


FIG. 4.21 – Histogramme du facteur de transmission T calculé numériquement pour un nanotube (10,10) dopé avec des atomes d’azote à la concentration $n_{dop} = 0.1\%$ fixée. La conductance est reportée pour $E = 0.35$ eV et une longueur : $L = 400$ nm $> \xi$: la dispersion et l’histogramme du facteur de transmission sont représentés dans un régime de localisation forte. Adapté de la référence [65].

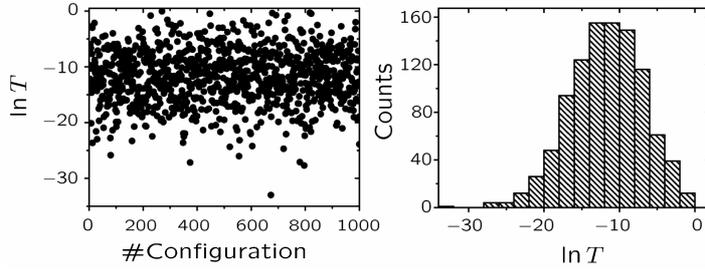


FIG. 4.22 – Histogramme du logarithme du facteur de transmission $\ln T$ calculé numériquement pour un nanotube (10,10) dopé avec des atomes d’azote à la concentration $n_{dop} = 0.1\%$ fixée. La conductance est reportée pour $E = 0.35$ eV et une longueur : $L = 2000$ nm $\gg \xi$: la dispersion et l’histogramme du logarithme du facteur de transmission sont représentés dans un régime de localisation forte. Adapté de la référence [65].

Le régime quasi-balistique, $L = 20$ nm $< l_e = 122$ nm :

On montre sur la Fig.4.19 un régime de transport quasi-balistique pour lequel la longueur du tube est plus faible que le libre parcours moyen élastique, *c.a.d* $L = 20$ nm $< l_e = 122$ nm (pour l’estimation numérique du libre parcours moyen, voir la partie suivante). Ce régime est caractérisé par un facteur de transmission proche de sa valeur balistique $N_{\perp} = 2$, *c.a.d* les deux canaux métalliques disponibles sont ouverts et participent à la conduction. La distribution de probabilité du facteur de transmission $p(T)$ (voir histogramme Fig.4.19)) est fine et possède deux premiers moments bien définis : $\bar{T} = 1.8$ et $\Delta T = 0.2 < \bar{T}$. Ce régime est intermédiaire entre un régime complètement balistique (sans mécanisme de diffusion élastique) et un régime diffusif, d’où le terme de quasi-balistique pour le qualifier. La loi d’échelle de la conductance peut être interpolée en ajoutant au quantum de résistance par canal la contribution à la résistance due aux processus de diffusion élastique :

$$R \approx \frac{R_0}{N_{\perp}} + \frac{R_0 L}{N_{\perp} l_e}$$

$$\bar{T} = N_{\perp} \frac{1}{1 + \frac{L}{l_e}}$$

Cette interpolation donne les bonnes limites asymptotiques $\bar{T} \approx N_{\perp}$ pour le régime balistique (lorsque $L \ll l_e$) et $\bar{T} \approx N_{\perp} \frac{l_e}{L}$ (pour $L \gg l_e$) si un régime diffusif est pleinement atteint (cette condition est remplie lorsqu'il existe une échelle de longueur vérifiant $l_e \ll L \ll \xi$, ce qui n'est pas le cas pour un système unidimensionnel). L'erreur commise dans le régime intermédiaire pour lequel $L \approx l_e$ est de l'ordre de 3% (voir à ce sujet la référence [70]).

Le régime intermédiaire, $L = 122 \text{ nm} \approx l_e = 122 \text{ nm}$:

On montre sur la Fig.4.20 un régime de transport intermédiaire pour lequel la longueur du tube est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen élastique, *c.a.d* $L = 122 \text{ nm} \approx l_e = 122 \text{ nm}$. Ce régime est caractérisé par une distribution de probabilité du facteur de transmission $p(T)$ symétrique d'allure gaussienne, dont les deux premiers moments sont : $\bar{T} = 1.0$ et $\Delta T = 0.3$. Dans ce régime, un canal de conduction (il faudrait plutôt parler en terme de valeur propre de la matrice de transmission) parmi les deux disponibles est fermé. Le système étant de basse dimensionnalité, il n'existe pas d'échelle de longueur vérifiant $l_e \ll L \ll \xi$. Par conséquent, le mécanisme de diffusion élastique induit une transition rapide vers le régime de localisation forte. Dans un système multi-mode avec $N_{\perp} \gg 1$, l'échelle de longueur précédente existe et un régime métallique diffusif se développe, caractérisé par une loi d'échelle $\bar{T} \approx N_{\perp} \frac{l_e}{L}$ avec des fluctuations de conductance plus faibles que la valeur moyenne (pour une dérivation des propriétés statistiques du facteur de transmission en régime métallique diffusif, voir la référence [73]).

Le régime de localisation forte, $L = 400 \text{ nm} > \xi = 170 \text{ nm}$:

On montre sur la Fig.4.21 un régime de localisation forte pour lequel la longueur du tube est supérieure à la longueur de localisation, *c.a.d* $L = 400 \text{ nm} > \xi = 170 \text{ nm}$ (pour l'estimation numérique de la longueur de localisation, voir partie suivante). Ce régime est caractérisé par une distribution de probabilité du facteur de transmission $p(T)$ fortement asymétrique avec un pic sur $T \approx 0$ et une queue à décroissance lente vers les transmissions plus élevées. Cette queue de distribution reflète la forte dépendance du facteur de transmission vis à vis de la configuration de désordre choisie (et donc l'échec de la procédure de moyenne d'ensemble pour prédire les propriétés de transport [66]) et constitue une signature de l'entrée dans le régime localisé [69]. Ce dernier est en effet caractérisé par des effets d'interférences quantiques importants et crucialement dépendants de la configuration de désordre choisie (les deux canaux de conduction sont fermés et le facteur de transmission est nul presque partout, sauf au niveau de résonances d'Azbel exponentiellement fines [31]). Les premiers moments $\bar{T} = 0.3$ et $\Delta T = 0.3 \approx \bar{T}$ sont du même ordre de grandeur et caractérisent mal la forme de la distribution de probabilité $p(T)$. Un meilleur choix d'indicateur statistique peut être effectué en considérant le logarithme du facteur de transmission $\ln T$ (ce choix est effectué dans les références [71, 72]). On montre sur la Fig.4.22 un régime de localisation forte pour lequel $L = 2000 \text{ nm} \gg \xi = 170 \text{ nm}$. La distribution de probabilité du logarithme du facteur de transmission $p(\ln T)$ est symétrique avec comme premiers moments : $\overline{\ln T} = -11.7$ et $\Delta \ln T = 4.8$. Cette distribution est la distribution pertinente lors de l'étude d'échelle de la conductance. On obtient pour le facteur de transmission une loi d'échelle

log-normale(pour une dérivation des propriétés statistiques du facteur de transmission en régime de localisation forte, voir la référence [73]) :

$$\overline{\ln T} = -\frac{L}{\xi}$$

4.3.2 Régimes de transport et longueurs d'échelles :

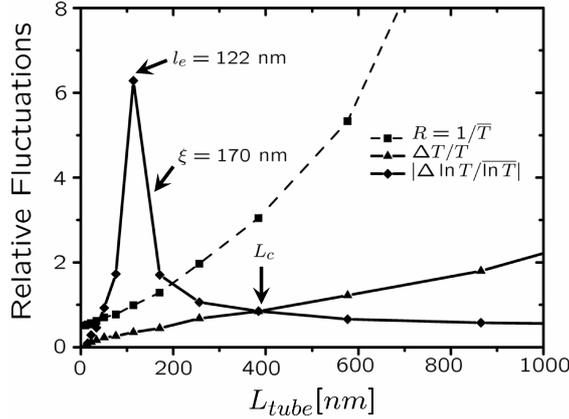


FIG. 4.23 – Fluctuations relatives de la conductance et de son logarithme $\Delta T/\overline{T}, \Delta \ln T/\overline{\ln T}$ calculées numériquement pour un nanotube (10,10), à l'énergie $E = 0.35$ eV, dopé à 0.1% d'azote, en fonction de la longueur(courbes pleines). La courbe $R = 1/\overline{T}$ en fonction de la longueur est représentée en pointillés. Adapté de la référence [65].

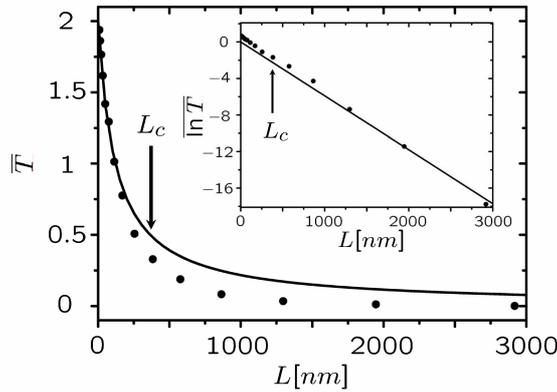


FIG. 4.24 – Conductance moyenne \overline{T} calculée pour un nanotube (10,10) à l'énergie $E = 0.35$ eV, dopé à 0.1% d'azote en fonction de la longueur(points). La moyenne d'ensemble est obtenue sur 200 configurations de désordre et un fit est effectué dans le régime quasi-balistique(courbe pleine) selon l'interpolation $\overline{T} = N_{\perp} \{1 + \frac{L}{l_e}\}^{-1}$. Sur le même graphique en insert : loi d'échelle de $\overline{\ln T}$ pour les mêmes paramètres(points) avec fit de la courbe dans le régime de localisation forte(courbe pleine) selon $\overline{\ln T} = -\frac{L}{\xi}$. Adapté de la référence [60].

Nous définissons dans cette partie un critère approximatif permettant de séparer les régimes de transport caractérisés dans la partie précédente[65].

Une procédure systématique d'extraction des longueurs d'échelle caractéristiques du régime de transport (libre parcours moyen élastique et longueur de localisation) est présentée et comparée à des calculs numériques du libre parcours moyen élastique menés dans le formalisme de Kubo (voir référence [57]).

Courbes de fluctuations relatives de conductance :

On représente Fig.4.23 les courbes de fluctuation relative de la conductance $\Delta T/\overline{T}$ ainsi que de son logarithme $\Delta \ln T/\overline{\ln T}$ en fonction de la longueur, calculés numériquement pour le même nanotube que dans la partie précédente, pour une énergie $E = 0.35$ eV. La première courbe est une fonction croissante de la longueur alors que la deuxième atteint un maximum pour $L \approx l_e$ puis décroît à nouveau. Les deux courbes se croisent pour $L = L_c \approx 385$ nm, lorsque les fluctuations relatives de \overline{T} et $\overline{\ln T}$ sont toutes deux de l'ordre de l'unité. Afin de pouvoir déterminer le régime de transport à partir des lois d'échelles de la conductance, nous adoptons le critère suivant :

1. Le régime de transport est considéré comme quasi-balistique tant que les fluctuations de conductance restent faibles devant la valeur moyenne, *c.a.d* tant que $\Delta T/\overline{T} < 1$.
2. Le régime de transport est considéré comme un régime de localisation forte tant que les fluctuations du logarithme de la conductance restent faibles devant la valeur moyenne, *c.a.d* tant que $\Delta T/\overline{T} > 1$ et $\Delta \ln T/\overline{\ln T} < 1$.

Ce critère est quelque peu arbitraire, car il n'est pas aisé d'extraire une information concernant les régimes de transport à partir d'une courbe continue contenant l'ensemble des effets de cohérence quantique (après moyennage sur les configurations de désordre). L'extraction de longueurs caractéristiques sera elle aussi non unique (dépendante du critère choisi). Cependant, le critère que nous choisissons est consistant avec l'argument de Thouless (voir la première partie de la thèse ainsi que la référence [20]) d'apparition d'un régime de localisation forte dans les systèmes désordonnés de basse dimensionnalité. La conductance normalisée au quantum de conductance est vue comme une grandeur mesurant la sensibilité du système isolé (non connecté aux électrodes) désordonné à une variation de conditions aux limites. Cette dépendance du système à une variation de ses conditions aux limites est quantifiée par l'énergie de Thouless $E_{th} = \hbar D/L^2$, caractéristique d'un processus de diffusion du paquet d'ondes électronique le long du tube (le paquet d'ondes diffusant avec une constante de diffusion D atteint les limites (bords) du système pour une échelle de temps donnée par τ_{th}). La conductance normalisée peut alors être exprimée comme le rapport de deux énergies caractéristiques $G/G_0 \approx E_{th}/\Delta$ où Δ est l'écart moyen entre niveaux d'énergie du système isolé désordonné. L'entrée dans le régime de localisation forte est amorcée lorsque le paquet d'onde a eu le temps de diffuser et d'atteindre les bords du système, *c.a.d* d'explorer l'espace des phases du hamiltonien désordonné. Ceci a lieu lorsque $E_{th} \approx \Delta$ et donc lorsque la conductance devient plus faible que le quantum de conductance G_0 . Sur la figure Fig.4.23, lorsque $L \geq L_c$, la résistance devient bien plus grande que le quantum de résistance et marque l'entrée dans le régime de localisation forte. Le critère utilisé est donc cohérent avec l'argument de Thouless.

Extraction de longueurs caractéristiques de transport :

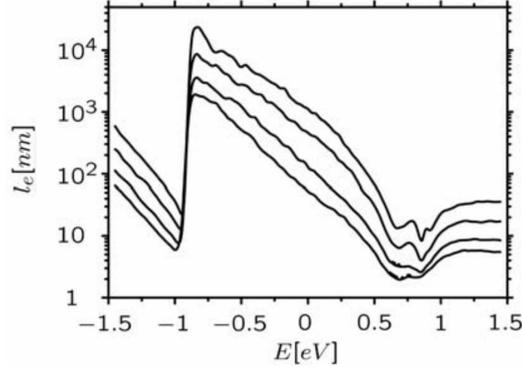


FIG. 4.25 – Libre parcours moyen élastique d'un nanotube (10,10) en présence d'impuretés d'azote calculé en utilisant le formalisme de Kubo. La concentration d'impuretés est décroissante du haut vers le bas, où $n_{dop} = 0.05\%, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%$. Adapté de la référence [60].

Sur la figure Fig.4.24, on représente la procédure permettant d'extraire les deux longueurs caractéristiques suivantes : le libre parcours moyen élastique ainsi que la longueur de localisation. On utilise le même nanotube que dans le paragraphe précédent, pour une énergie $E = 0.35$ eV. Le libre parcours moyen élastique l_e est extrait de la loi d'échelle de la transmission moyenne $\bar{T}(L)$. La moyenne d'ensemble est obtenue à partir de 200 configurations de désordre, de telle manière que pour la plage de longueurs et de taux de dopages considérés, la moyenne soit définie et convergée. Un fit est effectué (courbe pleine de la figure Fig.4.24) correspondant à la loi d'échelle $\bar{T} = N_{\perp} \{1 + \frac{L}{l_e}\}^{-1}$, valide dans un régime de transport quasi-balistique. Les seuls points conservés pour le fit sont ceux vérifiant $L < L_c$, *c.a.d* ceux pour lesquels la loi phénoménologique précédente est valide (conformément au critère de discrimination des régimes adopté dans la section précédente). Le libre parcours moyen extrait de cette manière est très proche du libre parcours moyen obtenu dans le formalisme de Kubo (voir figure Fig.4.25), le rapport entre les deux étant constant pour toute la plage de paramètres considérés (énergie, dopage) [60]. La longueur de localisation est quant à elle extraite de la loi d'échelle du logarithme du facteur de transmission $\overline{\ln T} = -\frac{L}{\xi}$, en ne considérant que les points vérifiant $L > L_c$, *c.a.d* ceux pour lesquels la loi phénoménologique précédente est valide (conformément au critère de discrimination des régimes adopté dans la section précédente). La longueur de localisation obtenue de cette manière coïncide avec la longueur de localisation définie comme l'inverse du plus grand coefficient de Lyapunov (associé au taux de décroissance du module des fonctions d'onde électroniques du système désordonné).

Une brève conclusion :

Dans les paragraphes précédents, nous avons défini des critères permettant d'analyser les régimes de transport se développant avec la longueur, au sein de nanotubes de carbone métalliques dopés au bore ou à l'azote. Une telle analyse basée sur le comportement statistique du facteur de transmission considéré comme une variable aléatoire, nous a permis d'extraire des lon-

guez d'échelles caractéristiques (libre parcours moyen élastique et longueur de localisation) de manière précise, à partir de lois phénoménologiques.

4.4 Lois d'échelles de la conductance :

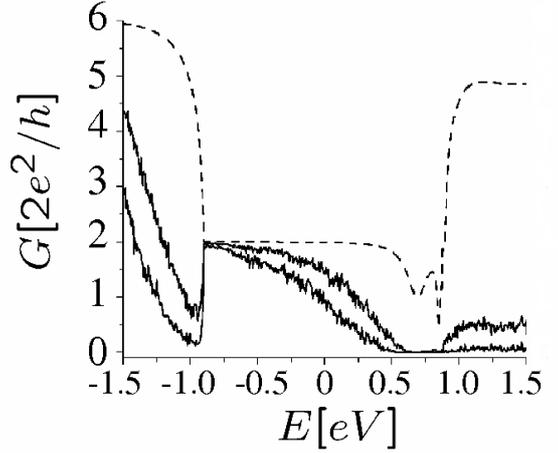


FIG. 4.26 – Conductance moyennée sur les configurations de désordre en fonction de l'énergie, pour un nanotube (10, 10) dopé à $n_{dop} = 0.1\%$ d'azote. La conductance est calculée numériquement pour des longueurs croissantes (de haut en bas, $L = 200$ nm, 570 nm). La courbe en pointillés donne le facteur de transmission en présence d'une seule impureté. Adapté de la référence [60].

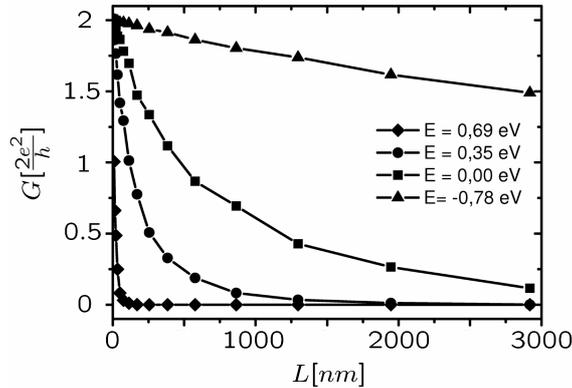


FIG. 4.27 – Conductance moyennée sur les configurations de désordre en fonction de la longueur pour un nanotube (10, 10) dopé à $n_{dop} = 0.1\%$ d'azote. La conductance est calculée numériquement pour des énergies représentées sur la figure Fig.4.18. Adapté de la référence [60].

Nous explorons dans cette partie les propriétés d'échelles de la conductance en traitant de manière réaliste le potentiel d'impureté généré par une distribution d'impuretés placées de manière aléatoire le long du tube. Les difficultés inhérentes à la limite thermodynamique $L \rightarrow +\infty$ (non uniformité de cette limite avec la moyenne sur les configurations de désordre) ne doivent pas être oubliées (voir première partie de la thèse). Nous construisons notre étude d'échelle à partir de la limite microscopique et ne prétendons

pas atteindre la limite thermodynamique (où la présence d'un mécanisme de rupture de cohérence de phase par collisions inélastiques ou interaction avec un environnement, aussi faible soit-il a une influence sur les lois d'échelles). Les lois d'échelles dérivées par la suite supposent donc implicitement que la cohérence de phase est maintenue pour toute la plage de paramètres accessibles (dans nos calculs $l_\phi = +\infty$) et que l'interaction électron-électron peut être négligée (hypothèse la plus discutable du fait de la faible dimensionnalité des nanotubes de carbone métalliques au voisinage du niveau de Fermi). Nous ne pouvons reproduire la transition de phase mécanique classique-mécanique quantique, étant donné que nous effectuons formellement avec cette étude numérique l'équivalent d'un prolongement analytique depuis le régime de transport quantique cohérent. L'étude numérique effectuée n'est cependant pas sans intérêt, car permet d'explorer de manière isolée et précise l'effet d'une diffusion multiple sur un potentiel désordonné modélisé de manière réaliste, effet se traduisant par une compétition entre interférences quantiques et structure de bandes.

4.4.1 Comportement d'échelle de la conductance moyenne :

On s'intéresse dans cette partie à la loi d'échelle de la conductance moyenne $\bar{T}(E; L)$ en fonction de l'énergie et de la longueur du tube. On considère par la suite le cas d'un nanotube (10, 10) dopé avec $n_{dop} = 0.1\%$ d'azote. Sur la figure Fig.4.26, on se place à deux longueurs fixes $L = 200$ nm et $L = 570$ nm, puis on calcule numériquement la dépendance en énergie du facteur de transmission moyenné sur les configurations de désordre. On remarque que les courbes obtenues sont asymétriques par rapport au point de neutralité de charge, *c.a.d* les propriétés de localisation sont non homogènes sur le spectre en énergie. Ceci est dû à la présence d'un état quasi-lié de résonance dans la bande π^* (énergies $E > 0$). Au voisinage de la première sous-bande, du côté de la bande π ($E < 0$), pour $E = -0.78$ eV, le régime de transport reste quasi-balistique, alors qu'au voisinage de la résonance s ($E = 0.69$ eV), la conductance est très faible et le régime localisation forte très rapidement atteint. Ce comportement est confirmé sur la figure Fig.4.27 où une étude d'échelle de la conductance moyenne avec la longueur du tube est effectuée pour les énergies sélectionnées sur la figure Fig.4.18. Ainsi, pour des longueurs comprises entre 10 nm et 3000 nm, la conductance moyenne est une fonction décroissante de L avec une pente dépendant fortement de l'énergie. Le régime de transport est modulé progressivement depuis le bord de bande $E = -0.78$ eV où le régime de transport est quasi-balistique jusqu'à l'énergie de la résonance s ($E = 0.69$ eV) où le régime de transport est un régime de localisation forte. Ceci se traduit par un facteur de transmission restant voisin de $\bar{T} \approx 2$ pour le bord de bande $E = -0.78$ eV, et une décroissance exponentielle de ce dernier au voisinage de la résonance. Par la suite, on cherche à expliciter les corrections quantiques à la résistance de Drude, corrections dues aux phénomènes d'interférences quantiques (nature ondulatoire de l'électron).

4.4.2 Corrections quantiques à la conductance semi-classique :

Pour une configuration donnée de désordre, le facteur de transmission est obtenu comme superposition de résonances d’Azbel[31]. Après moyennage sur les configurations de désordre, la courbe obtenue est lissée et seuls quelques diagrammes ont une contribution prépondérante sur les propriétés de transport. Le facteur de transmission étant obtenu comme interférence de toutes les amplitudes de probabilité associées à la propagation le long d’un chemin connectant l’électrode de gauche à l’électrode de droite (voir première partie de la thèse), les diagrammes survivant à la moyenne sur le désordre seront ceux pour lesquels le déphasage entre paires de chemins est nul ou ne varie pas à l’ordre un (ce phénomène est analogue à une moyenne de figures de speckle en optique[8]). Le premier diagramme ayant un poids important est le diffuson[8], associé à l’approximation semi-classique de Drude-Boltzmann pour le transport (cette approximation revient à prendre la moyenne du produit des fonctions de Green égale au produit de leur valeur moyenne). Il est obtenu en négligeant tout processus d’interférence quantique. La contribution de ce diagramme à la loi d’échelle : $T_{met} = N_{\perp} \{1 + \frac{L}{l_e}\}^{-1}$ interpole un régime de transport balistique et un régime métallique diffusif pour lequel $l_e \ll L \ll \xi$. On remarque cependant que dans premier plateau de conductance, deux modes seulement sont accessibles. Le régime de transport devient donc très rapidement un régime de localisation forte, *c.a.d* l’échelle de transport associée au libre parcours moyen élastique n’est pas séparable de celle associée à la longueur de localisation. La seconde contribution importante pour les propriétés de transport est celle du cooperon, obtenue à partir des paires de chemins pour lesquelles chaque chemin est associé à son symétrique par renversement du temps[8]. Une telle contribution donne lieu à des interférences constructives pour les classes de diagrammes présentant des boucles de retour à l’origine. Dans le calcul numérique que nous effectuons, l’ensemble des phénomènes d’interférences quantiques est pris en compte (calcul numérique exact du facteur de transmission cohérent). On note la contribution de ces interférences quantiques : $\delta T_{WL} = T_{met} - \bar{T}$. En général, cette dernière est positive (les interférences quantiques diminuent la conductance moyenne par rapport au cas semi-classique) et se développe avec la longueur. Dans un certain domaine de paramètres (à préciser), on peut s’attendre à ce que cette correction coïncide avec la correction de localisation faible due au cooperon (même si aucun temps de cohérence de phase associé à la présence d’un environnement n’est présent dans notre calcul).

Loi d’échelle de la correction quantique à la conductance semi-classique :

On représente Fig.4.28 , la loi d’échelle de la correction quantique à la conductance semi-classique $\delta T_{WL}(L)$ (courbe pleine) ainsi que la loi d’échelle de la conductance métallique semi-classique $T_{met}(L)$ (en pointillés). L’énergie est fixée à $E = 0.35$ eV, de telle sorte que l’ensemble des régimes de transport soient balayés. Aux longueurs courtes ($L < l_e$), la composante semi-classique de la conductance domine, alors que pour les longueurs plus longues correspondant à l’entrée dans le régime de localisation forte ($L > \xi$), les deux composantes sont du même ordre de grandeur, *c.a.d* $\delta T_{WL} \approx T_{met}$. On remarque

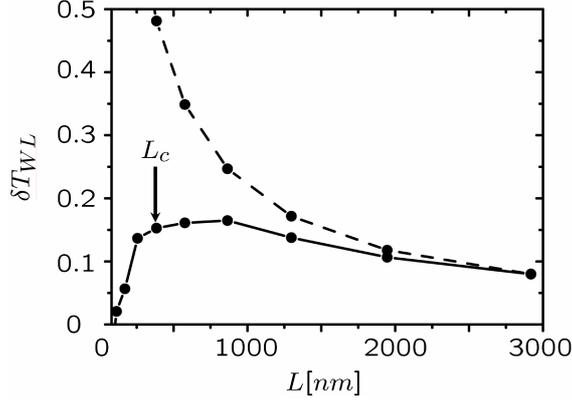


FIG. 4.28 – Loi d'échelle de la correction quantique à la conductance semi-classique $\delta T_{WL} = T_{met} - \bar{T}$ (courbe pleine), obtenue pour un nanotube (10, 10) dopé avec $n_{dop} = 0.1\%$ d'azote et une énergie $E = 0.35$ eV. La conductance métallique $T_{met} = N_{\perp} \{1 + \frac{L}{l_e}\}^{-1}$ est représentée en pointillés. Adapté de la référence [65].

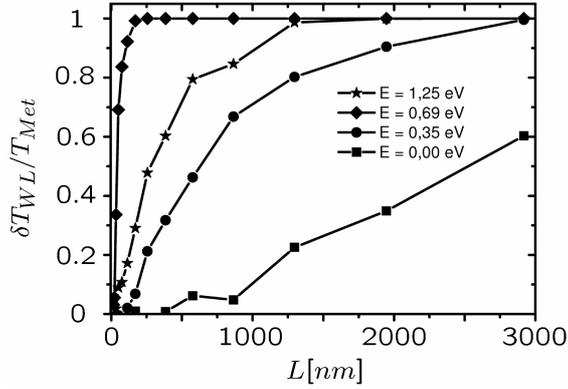


FIG. 4.29 – Loi d'échelle de la correction quantique à la conductance semi-classique $\delta T_{WL}/T_{met}$, obtenue pour un nanotube (10, 10) dopé avec $n_{dop} = 0.1\%$ d'azote aux énergies représentées sur la figure Fig.4.18. Adapté de la référence [65].

de plus que la correction quantique à la conductance semi-classique δT_{WL} est effectivement toujours positive et sature dans le régime intermédiaire, pour $l_e < L < \xi$ et $L \approx L_c$ à une valeur $\delta T_{WL} \approx 0.15$. Pour un système métallique dans la limite diffusif $l_e \ll L \ll \xi$, invariant par renversement du temps, Mello[74] a dérivé dans le cadre générique de la théorie des matrices aléatoires une expression universelle de la correction de localisation faible : $\delta T_{WL} = 1/3$. Nous ne retrouvons pas cette limite, probablement parcequ'il n'existe pas d'échelle de longueur vérifiant l'inégalité précédente, *c.a.d* le système entre trop rapidement dans le régime de localisation forte (tant que deux bandes métalliques sont accessibles). On représente Fig.4.29 la même loi d'échelle pour la variation relative $\delta T_{WL}/T_{met}(L)$, à différentes énergies intéressantes. On observe le même comportement non homogène en énergie que précédemment, et on montre que ce rapport est le bon paramètre permettant de repérer la transition vers le régime de localisation forte[65]. En effet, le rapport $\delta T_{WL}/T_{met}$ prend des valeurs comprises entre 0 et 1. Au point de neutralité de charge, le régime de transport reste quasi-balistique sur une grande plage de longueurs, et par conséquent le rapport $\delta T_{WL}/T_{met} \approx 0$. Au

niveau de la résonance $E = 0.69$ eV au contraire, le régime de localisation forte est très rapidement atteint, et $\delta T_{WL}/T_{met} \rightarrow 1$. Plus la transition vers la localisation est rapide, plus le paramètre $\delta T_{WL}/T_{met}$ tend rapidement vers 1.

4.4.3 Fluctuations de conductance :

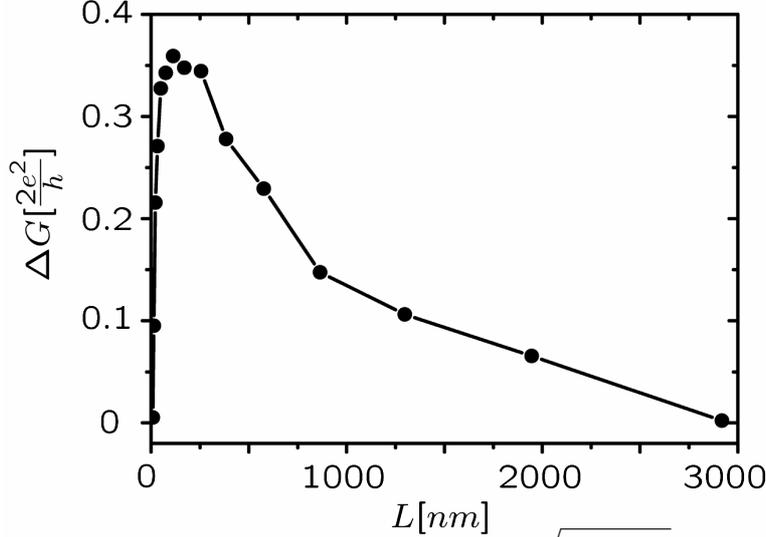


FIG. 4.30 – Fluctuations de conductance $\Delta T = \sqrt{T^2 - \bar{T}^2}$ en fonction de la longueur, pour un nanotube (10, 10) désordonné dopé à $n_{dop} = 0.1\%$ d'azote. L'énergie est fixée à $E = 0.35$ eV. Adapté de la référence [65].

Pour terminer, on s'intéresse sur la figure Fig.4.30 à la loi d'échelle des fluctuations de conductance $\Delta T(L)$ en fonction de la longueur, pour le même type de nanotube, à une énergie $E = 0.35$ eV. $\Delta T(L)$ est une fonction croissante de la longueur pour les courtes longueurs $L < l_e$ (régime quasi-ballistique) mais devient une fonction décroissante de cette dernière pour $L > \xi$ (régime de localisation forte). Dans le régime intermédiaire, les fluctuations de conductance saturent à un maximum de $\Delta T \approx 0.36$, du même ordre de grandeur que le résultat de Mello[74], calculé pour un système métallique diffusif.

4.5 Influence du rayon du tube et du dopage sur les régimes de transport :

4.5.1 Dépendance du libre parcours moyen avec le rayon et le dopage :

On s'intéresse dans cette partie aux dépendances des longueurs d'échelles (libre parcours moyen élastique et longueur de localisation) avec les paramètres intrinsèques du tube (rayon, taux de dopage). Si l'on considère les propriétés de conduction d'un nanotube armchair (n, n) faiblement désordonné (taux de dopage faible) au voisinage du niveau de Fermi, le régime de transport est caractérisé par un libre parcours moyen élastique déterminé analytiquement à l'aide de la décomposition en modes, en se restreignant au sous-espace des modes métalliques $\{q = 0, q = n\}$ (voir partie correspondante de la thèse). Le

modèle effectif de désordre fait intervenir la fonction de corrélation du potentiel de désordre $\langle V_{p\alpha} V_{p'\alpha'} \rangle = \sigma^2 \delta_{pp'} \delta_{\alpha\alpha'}$ où $\sigma^2 = n_{dop} \frac{v^2}{2n}$ pour un désordre chimique dans la limite des faibles dopages. On obtient alors une expression du libre parcours moyen élastique au point de neutralité de charge :

$$l_{e,I}^{(CNP)} = \frac{3}{2} a \frac{nt_{CC}^2}{n_{dop} v^2}$$

On cherche à déterminer si la dépendance de l_e avec $\{n, n_{dop}\}$ est bien conforme à celle obtenue à partir du calcul en perturbations, *c.a.d* à vérifier si le libre parcours moyen élastique est proportionnel au rayon du tube et inversement proportionnel à l'inverse du taux de dopage. La dépendance du libre parcours moyen avec le rayon du tube et l'intensité du désordre a été testée numériquement sur un désordre homogène de type Anderson[46]. Le cas d'un désordre chimique inhomogène a été testé numériquement dans la référence[57] à l'issue d'un calcul utilisant le formalisme de Kubo.

4.5.2 Dépendance des échelles de transport avec le rayon du tube :

On s'intéresse dans cette partie à un nanotube (n, n) avec un taux de dopage fixé $n_{dop} = 0.1\%$ d'atomes d'azote. On étudie la dépendance du libre parcours moyen élastique $l_e(n)$ ainsi que de la longueur de localisation $\xi(n)$ en fonction du rayon du tube, en utilisant la procédure d'extraction des longueurs d'échelles caractéristiques développée dans la partie précédente. On considère le point de neutralité de charge ainsi que l'énergie $E = 0.35$ eV.

Dépendance du libre parcours moyen élastique avec le rayon du tube :

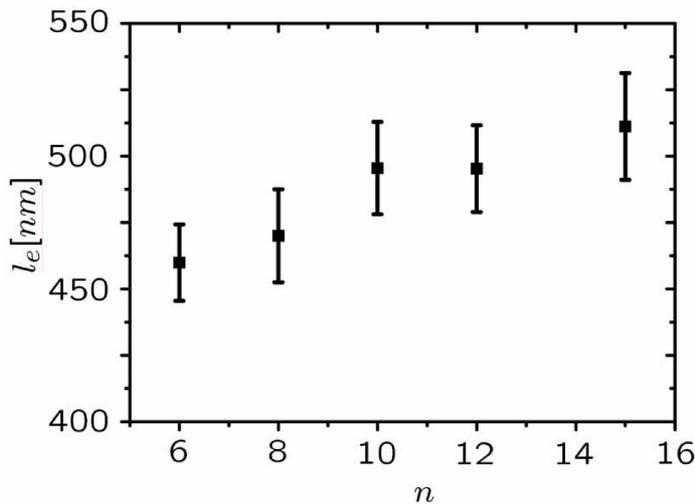


FIG. 4.31 – Libre parcours moyen élastique en fonction du rayon d'un nanotube armchair (n, n) dopé à $n_{dop} = 0.1\%$ d'azote, et calculé numériquement au point de neutralité de charge. Adapté de la référence [65].

On représente la dépendance du libre parcours moyen élastique $l_e(n)$ calculée pour un nanotube armchair (n, n) dopé à $n_{dop} = 0.1\%$ d'azote, au point de neutralité de charge (Fig.4.31) ainsi qu'à une énergie $E = 0.35$ eV (Fig.4.32).

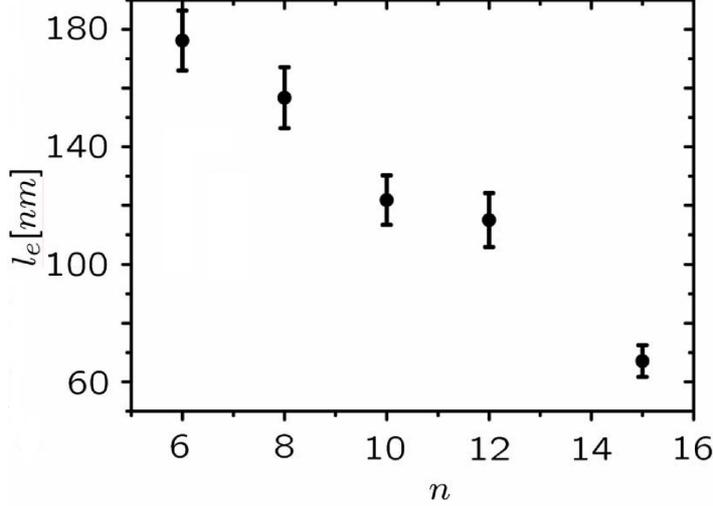


FIG. 4.32 – Libre parcours moyen élastique en fonction du rayon d’un nanotube armchair (n, n) dopé à $n_{dop} = 0.1\%$ d’azote et calculé numériquement à l’énergie $E = 0.35$ eV. Adapté de la référence [65].

Dans le premier cas, on retrouve bien une dépendance linéaire avec le rayon du tube (pour les rayons accessibles) en accord avec la loi d’échelle précédente et la référence [57]. Dans le deuxième cas, le libre parcours moyen élastique est une fonction décroissante de n , en contradiction avec la loi d’échelle attendue. En s’éloignant en énergie du point de neutralité de charge, les propriétés de transport deviennent fortement dépendantes de la nature microscopique du désordre. Ainsi, en augmentant le rayon du tube, la résonance associée aux impuretés d’azote se rapproche progressivement du point de neutralité de charge, *c.a.d* la distance entre premières singularités de van Hove diminue. Par conséquent, le taux de diffusion élastique augmente, et le libre parcours moyen élastique diminue. Au point de neutralité de charge cependant, les propriétés de transport ne dépendent que de la fonction de corrélation du potentiel de désordre $\frac{\sigma^2}{2n}$ qui impose la dépendance du libre parcours moyen élastique avec n , mais ne dépendent pas de la présence d’un état quasi-lié d’impureté dans le spectre énergétique. Cette étude numérique révèle donc une compétition entre effets de structure de bandes (les premières singularités de van Hove se rapprochent lorsque le rayon du tube augmente) et processus de diffusions élastiques (pilotés par une fonction de corrélation $\frac{\sigma^2}{2n}$ au point de neutralité de charge, et par la présence d’un état quasi-lié d’impureté au voisinage d’une des singularités de van Hove). Cette compétition impose une dépendance spécifique du libre parcours moyen avec l’énergie (dépendance asymétrique par rapport au point de neutralité de charge).

Dépendance de la longueur de localisation avec le rayon du tube :

On représente la dépendance de la longueur de localisation $\xi(n)$ calculée pour un nanotube armchair (n, n) dopé à 0.1% d’azote, avec le rayon du tube pour une énergie $E = 0.35$ eV (Fig. 4.33). La dépendance correspondante au point de neutralité de charge n’est pas montrée, car nous ne disposons pas d’assez de points pour effectuer le fit de $\overline{\ln T}(L)$ dans le domaine de longueurs accessibles (le libre parcours moyen élastique est élevé au point de neutralité de charge, et le régime de localisation forte n’est pas atteint pour le domaine de longueurs accessibles). Cette remarque met en avant deux limita-

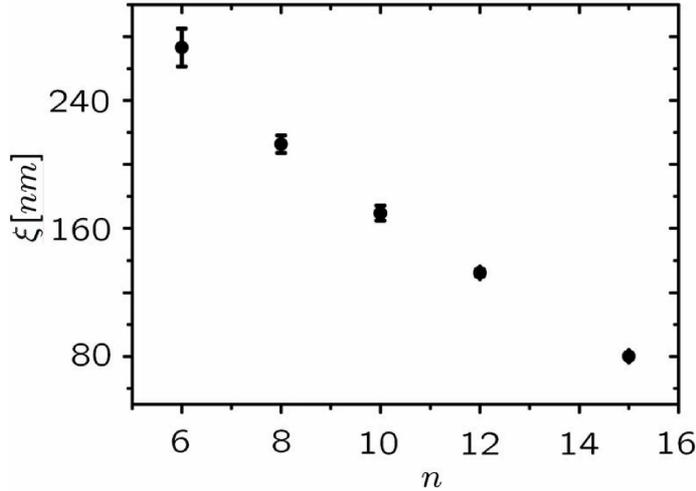


FIG. 4.33 – Longueur de localisation en fonction du rayon d’un nanotube armchair (n, n) dopé à $n_{dop} = 0.1\%$ d’azote et calculé numériquement à l’énergie $E = 0.35$ eV. Adapté de la référence [65].

tions de notre méthode d’extraction des longueurs caractéristiques du régime de transport : cette méthode est efficace si nous disposons d’une connaissance suffisante du régime de transport considéré (voir la partie précédente consacrée à l’étude statistique du facteur de transmission) et d’une précision suffisante pour extraire les longueurs caractéristiques du régime de transport par des fits basés sur des lois d’échelles phénoménologiques (ce n’est pas le cas au point de neutralité de charge pour l’extraction de la longueur de localisation). Pour l’énergie $E = 0.35$ eV, la longueur de localisation peut être extraite et décroît avec le rayon du tube de manière proportionnelle à la décroissance du libre parcours moyen élastique avec le rayon (pour une interprétation de ce phénomène à l’aide de la relation de Thouless[22], voir la partie suivante de la thèse). Nous émettons une remarque supplémentaire concernant la limite $r \rightarrow +\infty$. Cette égalité traduit une transition entre un matériau quasi-unidimensionnel (nanotube de carbone) et un matériau plan bi-dimensionnel (graphène). Nous ne pouvons atteindre cette limite avec le domaine de rayons accessibles numériquement. De plus, la notion de dimensionnalité n’est pas seulement une notion statique fixée de manière uniforme dans le spectre énergétique par le réseau considéré, mais est aussi une notion dynamique, *c.a.d* déterminée par le régime de transport considéré (et les échelles caractéristiques lui étant associées).

4.5.3 Dépendance des échelles de transport avec le taux de dopage :

On s’intéresse à un nanotube $(10, 10)$ de rayon $r \approx 6.8$ nm (nanotube de rayon fixe). On étudie la dépendance du libre parcours moyen élastique $l_e(n_{dop})$ ainsi que celle de la longueur de localisation $\xi(n_{dop})$ avec le taux de dopage en azote. On considère le point de neutralité de charge ainsi que l’énergie $E = 0.35$ eV.

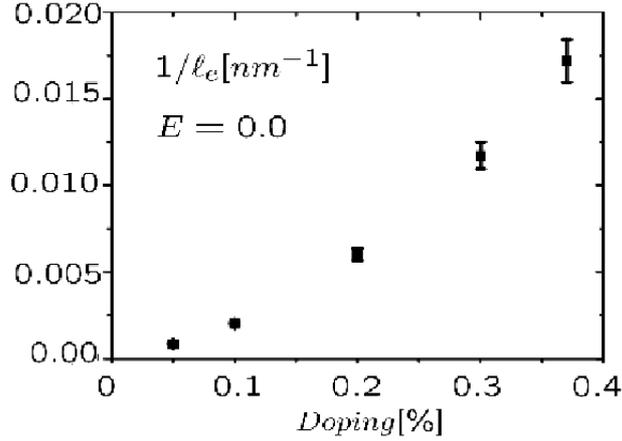


FIG. 4.34 – Libre parcours moyen élastique en fonction du taux de dopage d’un nanotube armchair (10, 10) dopé à l’azote. Dépendance calculée au point de neutralité de charge. Adapté de la référence [65].

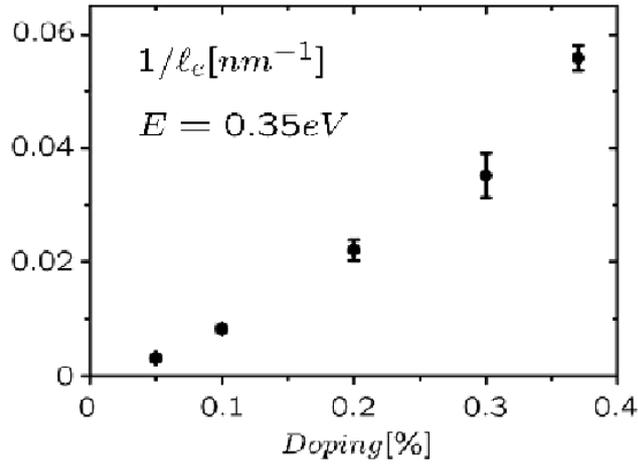


FIG. 4.35 – Libre parcours moyen élastique en fonction du taux de dopage d’un nanotube armchair (10, 10) dopé à l’azote. Dépendance calculée à l’énergie $E = 0.35\text{ eV}$. Adapté de la référence [65].

Dépendance du libre parcours moyen élastique avec le taux de dopage :

On représente l’évolution de $1/\ell_e(n_{dop})$ avec le taux de dopage, pour un nanotube (10, 10) au point de neutralité de charge(Fig.4.34) ainsi qu’à l’énergie $E = 0.35\text{ eV}$ (Fig.4.35). On se restreint à un régime de faible dopage, pour lequel $n_{dop} \leq 0.3\%$. Dans les deux cas, pour ce régime faible dopage, les courbes $1/\ell_e(n_{dop})$ sont des fonctions croissantes et approximativement linéaires du taux de dopage, vérifiant la loi d’échelle dérivée pour le libre parcours moyen élastique : cette dernière est plus robuste que la loi d’échelle du libre parcours moyen élastique avec le rayon(voir partie précédente). Les lois d’échelles extraites numériquement par notre méthode coïncident de plus avec celles dérivées par un calcul basé sur le formalisme de Kubo(voir Fig.4.25). Dans le régime de plus fort dopage $n_{dop} \geq 0.3\%$, la courbe s’éloigne significativement de la loi perturbative simple(prise en compte de diagrammes croisés d’ordre supérieur nécessaire) et la modélisation du potentiel d’impuretés devient in-

suffisante (prise en compte d'autres types de défauts à base d'atomes d'azote nécessaire [51]). Nous remarquons de plus que la procédure de fit du libre parcours moyen élastique n'est plus précise numériquement dans le régime de fort dopage (moins de points disponibles car entrée rapide dans le régime de localisation forte).

Dépendance de la longueur de localisation avec le taux de dopage :

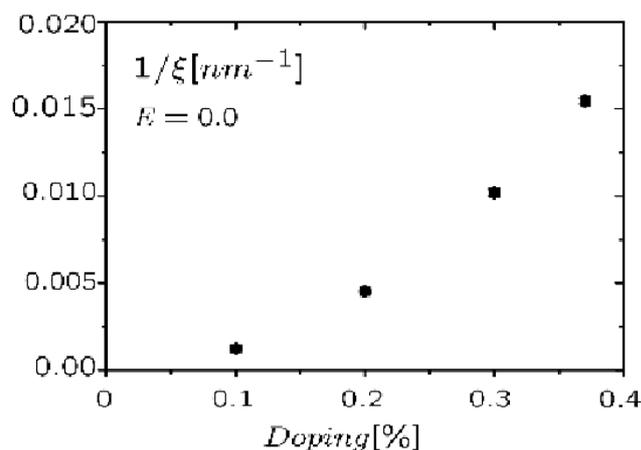


FIG. 4.36 – Longueur de localisation en fonction du taux de dopage d'un nanotube armchair (10,10) dopé à l'azote. Dépendance calculée au point de neutralité de charge. Adapté de la référence [65].

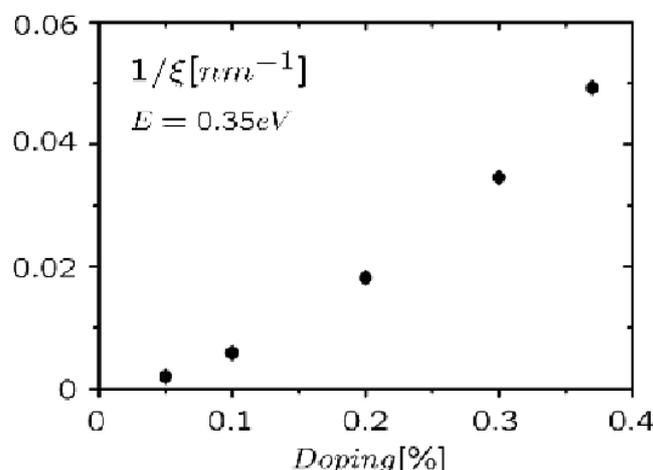


FIG. 4.37 – Longueur de localisation en fonction du taux de dopage d'un nanotube armchair (10,10) dopé à l'azote. Dépendance calculée à l'énergie $E = 0.35$ eV. Adapté de la référence [65].

On représente l'évolution de $1/\xi(n_{dop})$ avec le taux de dopage, pour un nanotube (10,10) au point de neutralité de charge (Fig.4.36) ainsi qu'à l'énergie $E = 0.35$ eV (Fig.4.37). On se restreint à un régime de faible dopage, pour lequel $n_{dop} \leq 0.3\%$ et on observe le même comportement d'échelle de $1/\xi(n_{dop})$ que celui pour $1/l_e(n_{dop})$ (voir paragraphe précédent), *c. a. d* la longueur de localisation diminue inversement proportionnellement au taux de dopage (pour une interprétation de ce phénomène à l'aide de la relation de Thouless [22], voir la partie suivante de la thèse).

4.6 Conclusion :

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié les propriétés de transport se développant dans les nanotubes de carbone métalliques dopés avec des atomes d'azote ou de bore en substitution. Après avoir construit à l'aide d'un calcul *ab initio* le potentiel généré par une impureté d'azote ou de bore, nous avons étudié le problème de diffusion élastique engendré par cette impureté à l'aide d'un modèle liaisons fortes. Le calcul numérique du facteur de transmission a révélé l'existence de résonances au voisinage des bords de bandes, interprétée de manière analytique par un mécanisme de résonances de Fano propre aux guides d'ondes électroniques multi-modes. Ce potentiel à une impureté a été utilisé pour construire le potentiel de désordre induit par une distribution aléatoire de défauts, placés le long du tube avec un taux de dopage fixé. Une étude des régimes de transport induits par les collisions multiples sur le potentiel de désordre a été menée, étude basée sur les propriétés statistiques du facteur de transmission. Un critère a été défini pour discriminer les régimes de transport et permettre d'extraire des longueurs caractéristiques de ces derniers (libre parcours moyen élastique et longueur de localisation). Une étude d'échelle de la conductance avec la longueur a pu être menée, étude révélant une compétition entre structure de bandes et interférences quantiques. Pour terminer, la dépendance du libre parcours moyen élastique en fonction des paramètres externes (rayon du tube, taux de dopage) a été déterminée numériquement et comparée à celle issue du calcul en perturbations.

Pour certaines fenêtres d'énergie, une transition vers le régime de localisation forte peut avoir lieu, transition que nous avons caractérisée grâce à l'indicateur $\delta T_{WL}/T_{met}$ permettant de quantifier l'influence des interférences quantiques sur les propriétés de transport. Lorsqu'un environnement est présent, les conclusions apportées par cette étude doivent être modifiées. En particulier, l'influence d'un champ magnétique sera étudiée dans la partie suivante de la thèse, et l'interprétation des propriétés de transport au sein des nanotubes métalliques dopés, revue à la lumière de la théorie des matrices aléatoires.

Chapitre 5

Propriétés de Transport des Nanotubes de Carbone sous Champs Magnétiques Intenses.

The problem of Bloch electrons in magnetic fields is a very peculiar problem, because it is one of the very few places in physics where the difference between rational numbers and irrational numbers makes itself felt.

Douglas R. Hofstadter.

5.1 Introduction :

Les propriétés de transport cohérent sous champ magnétique, révèlent une multitude de régimes liés à la nature ondulatoire de l'électron. En mécanique quantique, les figures d'interférences dépendent de la présence d'un potentiel vecteur présent dans l'espace (même si le champ magnétique associé est nul) par le biais de la phase de la fonction d'onde électronique (phase Aharonov-Bohm [75]). Cette dépendance de la phase électronique vis à vis de la présence d'un potentiel vecteur se retrouve lors de l'étude des propriétés de conduction d'un nanotube de carbone métallique placé sous un champ parallèle à l'axe du tube : la structure électronique du tube a alors un comportement oscillatoire (oscillation Aharonov-Bohm) caractérisé par l'ouverture et fermeture d'un gap au point de neutralité de charge, avec une période donnée par le quantum de flux [83]. Les premières expériences de magnéto-conductance sous champ parallèle menées sur des nanotubes de carbone métalliques ont tout d'abord révélé un comportement périodique de la magnéto-conductance de période moitié du quantum de conductance [77], associé à un régime de localisation faible (effet d'interférences quantiques) caractérisé par des oscillations d'Aharonov-Altschuler-Spivak [76]. Des études ultérieures ont quant à elles révélé un rôle important de la structure de bandes modulée sous champ [78] et entrant en compétition avec les phénomènes de diffusions multiples caractéristiques du régime précédent. Les deux phénomènes ont été mis en évidence simultanément et déconvolués dans la référence [79]. La configuration où la direction du champ magnétique est perpendiculaire à l'axe du tube donne lieu quant à elle à l'émergence de bandes d'énergie de Landau, caractérisée au point de neutralité de charge par la divergence de la densité d'états locale en énergie [83]. Des signatures de cet effet ont été reportées dans

la référence[80], pour un régime de blocage de Coulomb.

Dans cette partie de la thèse, nous nous intéressons aux propriétés de transport des nanotubes de carbone métalliques sous champ magnétique. Dans une première partie, nous rappelons les principaux effets sur la structure de bandes induits par la présence d'un champ magnétique. Puis, nous complétons l'étude numérique menée sur les nanotubes de carbone métalliques, dopés à l'azote, en prenant en compte la présence d'un champ magnétique statique et uniforme dans l'espace. La dernière partie est issue d'une collaboration étroite avec le groupe expérimental de Bertrand Raquet(Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés). Des expériences de magnéto-conductance en régime balistique sur des nanotubes métalliques multi-feuillets, révèlent le rôle fondamental de la modification de la structure de bandes sous champ magnétique. En configuration champ parallèle, l'ouverture du gap au point de neutralité de charge est mise en évidence[97], alors qu'en configuration orthogonale, l'émergence du niveau de Landau au point de neutralité de charge est révélée par une expérience d'interférométrie en régime de transport Fabry-Pérot[96].

5.2 Electron soumis à un potentiel cristallin périodique et à un champ magnétique :

Nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés spectrales des systèmes électronique soumis à un potentiel cristallin périodique ainsi qu'à un champ magnétique externe uniforme et statique. Nous décrivons la substitution de Peierls[81] permettant de construire un hamiltonien minimal invariant de Jauge(pour une démonstration rigoureuse de cette substitution effectuée à l'aide des fonctions de Wannier, voir la référence[82]), puis dérivons la structure de bandes d'un nanotube de carbone métallique en présence d'un champ magnétique. Dans le cas d'un champ parallèle à l'axe du tube, un phénomène d'oscillation Aharonov-Bohm induit l'ouverture périodique d'un gap au niveau de Fermi, avec une période donnée par le quantum de flux $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ [83]. Dans le cas d'un champ orthogonal, les sous-bandes métalliques se croisant au point de neutralité de charge s'aplatissent progressivement, donnant naissance à des bandes d'énergie de Landau[83].

5.2.1 Jauge utilisée :

On commence par définir deux types de jauge appropriées, en utilisant un repère cartésien ainsi que des coordonnées cylindriques définies sur la figure Fig.5.1. Le champ magnétique statique et uniforme dans l'espace est défini par sa direction \vec{u} ainsi que son intensité B . Le potentiel vecteur \vec{A} est relié au champ magnétique par :

$$\begin{aligned}\vec{B} &= B\vec{u} \\ \vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{A}\end{aligned}$$

Selon l'orientation du champ magnétique, nous choisirons un type de jauge adapté aux calculs de transport ou de structure de bandes, sachant que les

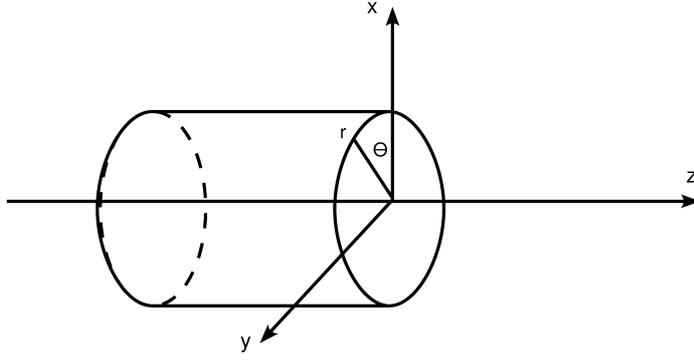


FIG. 5.1 – Axes cartésiens et coordonnées cylindriques utilisés. L'axe z coïncide avec l'axe longitudinal du nanotube de carbone considéré, r avec son rayon.

résultats physiques ne dépendent pas du choix de la jauge (pour une discussion concernant l'invariance de jauge en mécanique quantique, voir la référence[84]). Lorsque le champ magnétique a une direction perpendiculaire à l'axe du nanotube de carbone considéré (champ transverse), nous choisissons la jauge de Landau :

$$\begin{aligned}\vec{B} &= B\vec{e}_x \\ \vec{A} &= By\vec{e}_z\end{aligned}$$

Cette jauge a la particularité intéressante de préserver la périodicité du problème le long de l'axe du tube (cela n'est pas le cas en général pour les systèmes bi-dimensionnels, où la taille de la cellule unité varie avec l'intensité du champ magnétique appliqué[85]). Lorsque la direction du champ magnétique est parallèle à l'axe du tube (champ longitudinal), la jauge symétrique est mieux adaptée au problème de transport :

$$\begin{aligned}\vec{B} &= B\vec{e}_z \\ \vec{A} &= \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r} = \frac{1}{2}Br\vec{e}_\theta\end{aligned}$$

Cette jauge aussi est invariante par translation le long de l'axe du tube avec la même période que celle du réseau initial. Nous remarquons de plus, que les deux jauges choisies vérifient la condition de jauge de Coulomb, *c.a.d* $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$.

5.2.2 Substitution de Peierls :

On considère le hamiltonien liaisons fortes d'un cristal périodique, caractérisé en l'absence de champ magnétique par des intégrales de saut réelles :

$$H_0 = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} |i\rangle \langle j|$$

Conductance $T(E)$ pour un NT(10,10) sous champ parallele

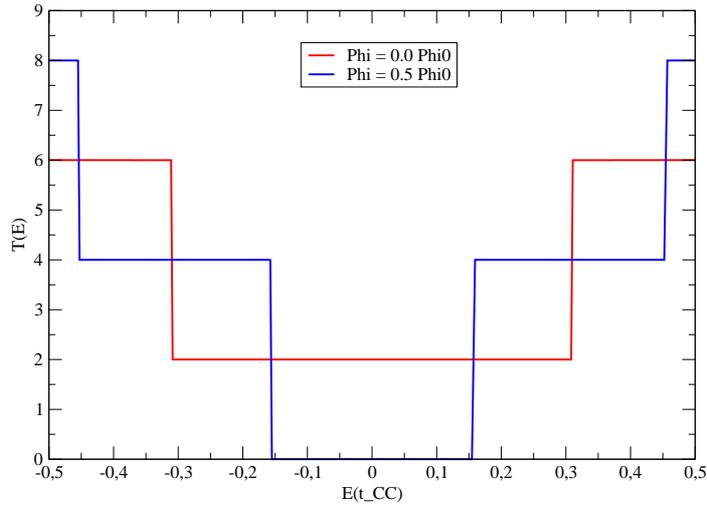


FIG. 5.2 – Facteur de transmission $T(E)$ d'un nanotube (10, 10) sous champ magnétique parallèle avec des intensités de champ $\tilde{\Phi} = 0.0; 0.5$. Ouverture d'un gap au point de neutralité de charge.

Tube (10,10) en présence d'un champ magnétique orthogonal
DoS(E) variable sous champ perpendiculaire

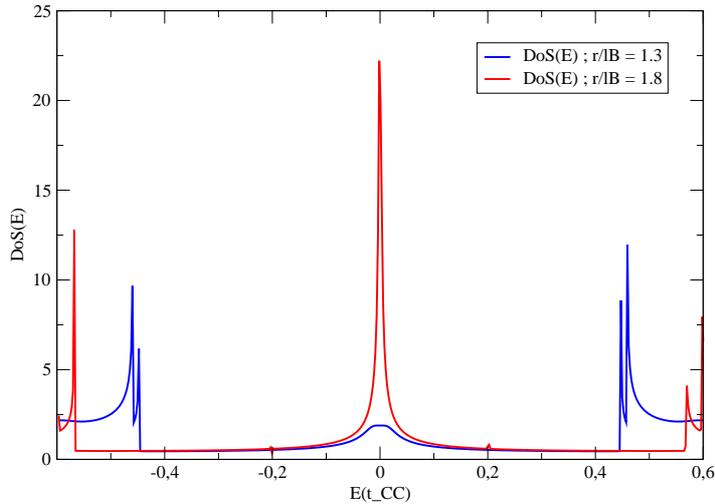


FIG. 5.3 – Densité d'états locale en énergie $\rho(E)$ d'un nanotube (10, 10) sous champ magnétique orthogonal avec des intensités $\nu_B = 1.3; 1.8$. Formation d'un niveau de Landau au point de neutralité de charge.

où la somme est restreinte aux premiers voisins. En présence de champ magnétique, un hamiltonien effectif minimal invariant de jauge peut être construit en ajoutant un terme de phase aux intégrales de saut[81]. Cette phase de Peierls est proportionnelle à la circulation du potentiel vecteur le long du lien de la liaison $[i, j]$ [82] :

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{\langle i,j \rangle} \tilde{t}_{ij} |i\rangle \langle j| \\
\tilde{t}_{ij} &= t_{ij} e^{i\phi_{ij}} \\
\phi_{ij} &= \frac{e}{\hbar} \int_0^1 dt (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{A}[(1-t)\vec{r}_i + t\vec{r}_j]
\end{aligned}$$

Le domaine de validité de cette approximation n'est pas aisé à déterminer[86]. Une condition nécessaire pour que cette expression soit valide est de se restreindre à des champs magnétiques assez faibles pour ne pas sonder les propriétés magnétiques atomiques des atomes du réseau(ce qui est le cas en pratique, pour le domaine d'intensités de champs accessibles expérimentalement). On exprime alors la phase de Peierls, dans le cas d'un champ perpendiculaire(en jauge de Landau) et pour un champ parallèle(en jauge symétrique) :

$$\begin{aligned}
\phi_{ij,\perp} &= \frac{\nu_B^2}{2r^2} (z_i - z_j)(y_i + y_j) \\
\phi_{ij,\parallel} &= -\tilde{\phi}(\theta_i - \theta_j)
\end{aligned}$$

où l'intensité du champ magnétique est exprimée en unité du rayon cyclotron $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$ pour le cas perpendiculaire et en unité du quantum de flux $\phi_0 = \frac{\hbar}{e}$ pour le cas parallèle, à l'aide des grandeurs sans dimension :

$$\begin{aligned}
\nu_B &= \frac{r}{l_B} \\
\tilde{\phi} &= \frac{\phi}{\phi_0} \\
\phi &= B\pi r^2
\end{aligned}$$

Les régimes de fort champ et bas champ magnétique sont obtenus en comparant l'intensité du champ magnétique aux longueurs caractéristiques du système, *c.a.d* pour un nanotube de carbone, le régime faible champ sera caractérisé par $r < l_B$ et le régime de fort champ par $l_B < a < r$ (dans ce régime l'approximation précédente cesse d'être assurée). Le régime intermédiaire correspondant à l'apparition des bandes d'énergie de Landau sous champ orthogonal est obtenu pour $a < l_B \leq r$ (voir Fig.5.3 où la densité d'états en énergie diverge lorsqu'apparaît le niveau de Landau au point de neutralité de charge[83]). Dans le cas du champ parallèle, cette analyse dimensionnelle n'est pas suffisante, car un phénomène oscillatoire se met en place(oscillation Aharanov-Bohm) avec ouverture d'un gap au point de neutralité de charge(voir Fig.5.2 où le facteur de transmission présente un gap au point de neutralité de charge, gap s'ouvrant et se refermant avec une période Φ_0 [83]).

5.2.3 Structure de bandes variable sous champ magnétique :

Cas d'un champ parallèle :

On reprend le modèle de repliement de zone(voir la partie correspondante dans la thèse) afin de dériver les propriétés spectrales des nanotubes

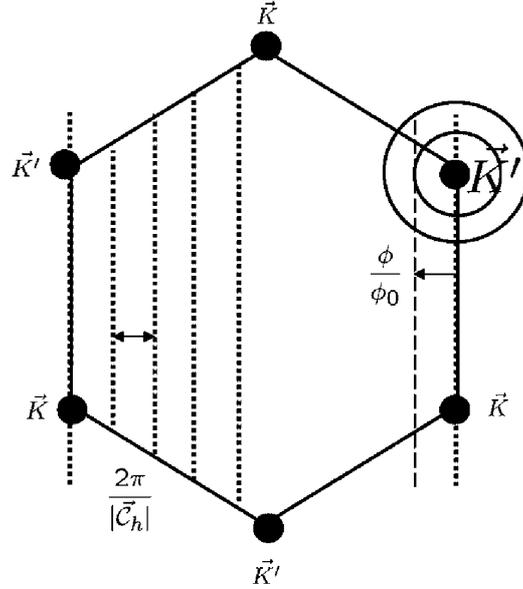


FIG. 5.4 – Représentation dans la première zone de Brillouin des sous-bandes accessibles en présence d'un champ magnétique parallèle. Cas d'un nanotube (5, 5). Adapté de la référence[2].

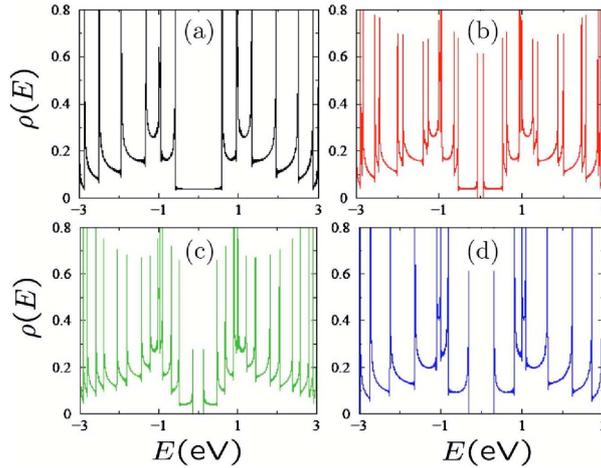


FIG. 5.5 – Variation de la densité d'états locale en énergie en présence d'un champ magnétique parallèle, pour un tube (5, 5). Le champ a une intensité croissante : $\Phi = 0.0(a), 0.1(b), 0.2(c), 0.5(d)$. Adapté de la référence[2].

métalliques $(n_1, n_2)(n_1 - n_2 \equiv 0[3])$ en présence d'un champ magnétique parallèle(le choix de la jauge symétrique est fait implicitement). Avant repliement de zone, la fonction d'onde de Bloch électronique du graphène invariante de jauge peut être construite à partir des orbitales de Wannier[82] selon :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{R}} e^{i\{\vec{k} \cdot \vec{R} + \frac{e}{\hbar} G_{\vec{R}, \vec{x}}\}} \{c_A(\vec{k}) \langle \vec{x} | A, \vec{R} \rangle + c_B(\vec{k}) \langle \vec{x} | B, \vec{R} \rangle\}$$

$$G_{\vec{R}, \vec{x}} = \int_{[\vec{R}, \vec{x}]} d\vec{l} \cdot \vec{A}(\vec{l})$$

où l'intégrale dans le terme de phase $G_{\vec{R}, \vec{x}}$ est prise le long du segment $[\vec{R}, \vec{x}]$. Après repliement de zone, on obtient une nouvelle condition d'unicité de la fonction d'onde :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{C}_h) = e^{i\{\vec{k}\cdot\vec{C}_h+2\pi\tilde{\phi}\}}\psi_{\vec{k}}(\vec{0})$$

Soit une nouvelle condition de quantification de la composante transverse du vecteur d'onde[2, 87] :

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi(q - \tilde{\phi}); q \in \mathbb{Z}$$

Sous champ parallèle, la structure électronique se modifie de manière périodique avec $\tilde{\phi}$ (voir Fig.5.4 où sont représentés les états k des sous-bandes accessibles en présence de champ magnétique parallèle). Chaque fois que $\tilde{\phi} \in \mathbb{Z}$, la structure électronique redevient celle du nanotube métallique parfait considéré (les valeurs du champ multiples du quantum de flux sont des valeurs privilégiées). Il s'ensuit que pour un nanotube métallique au voisinage du point K , on obtient :

$$\begin{aligned} E_{\eta,q}(k) &= \eta \frac{a\sqrt{3}}{2} t_{CC} \sqrt{(q - q_K - \tilde{\phi})^2 D_h^2 + \delta k^2} \\ k &= K + \delta k \\ |\delta k| &\rightarrow 0 \\ q_K &= \frac{2n_1 + n_2}{3} \end{aligned}$$

Soit pour la bande métallique ($\eta = +1, q = q_K$) et la première sous-bande ($\eta = +1, q = q_K + 1$), lorsque $|\delta k| = 0$ (en se restreignant à la première période $\tilde{\phi} \in [0, 1]$) :

$$\begin{aligned} E_{\eta=+1,q_K}(K) &= \frac{a\sqrt{3}}{2} t_{CC} D_h |\tilde{\phi}| \\ E_{\eta=+1,q_K+1}(K) &= \frac{a\sqrt{3}}{2} t_{CC} D_h |1 - \tilde{\phi}| \end{aligned}$$

Un gap s'ouvre donc au point de neutralité de charge (voir Fig.5.5). Corrélativement la singularité de van Hove de la bande métallique ($\eta = +1, q = q_K$) est repoussée vers les énergies positives alors que la première sous-bande ($\eta = +1, q = q_K + 1$) se rapproche du point de neutralité de charge (pour l'analyse de la trajectoire des singularités de van Hove sous champ parallèle, voir [87]). La valeur critique du champ pour lequel les deux singularités précèdent se rejoignent (le gap au point de neutralité de charge atteint alors sa valeur maximale) est donnée par $\tilde{\phi} = \frac{1}{2}$. On en déduit simplement que le gap s'ouvre périodiquement (période ϕ_0) et que sur la première période, sa dépendance avec le champ est donnée par [87] :

$$\begin{aligned} E_g(\tilde{\phi}) &= a\sqrt{3} t_{CC} \frac{2\pi}{C_h} |\tilde{\phi}| \text{ si } \tilde{\phi} \in [0, \frac{1}{2}] \\ &= a\sqrt{3} t_{CC} \frac{2\pi}{C_h} |1 - \tilde{\phi}| \text{ si } \tilde{\phi} \in [\frac{1}{2}, 1] \end{aligned}$$

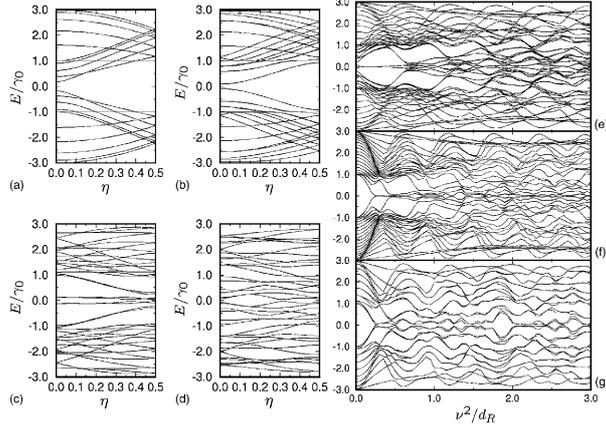


FIG. 5.6 – Structure de bandes pour un nanotube (10,0) en présence d'un champ magnétique orthogonal d'intensité croissante : $\nu = 0.0(a)$, $1.0(b)$, $2.0(c)$, $3.0(d)$. Les relations de dispersion au point $k = 0$ sont représentées en fonction du champ pour des tubes : $(20, 0)(e)$, $(20, 20)(f)$, $(9, 9)(g)$. Adapté de la référence [37].

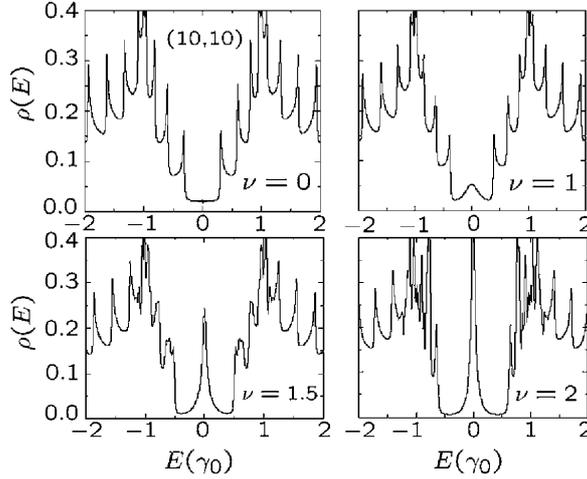


FIG. 5.7 – Densité d'états locale en énergie pour un nanotube (10,10) sous champ magnétique orthogonal. Adapté de la référence[2].

Cas d'un champ orthogonal :

Le cas de la structure de bandes sous champ magnétique orthogonal est plus compliqué, mais peut être dérivée numériquement, en utilisant la même cellule unité que pour le réseau sans champ. La structure de bande devient progressivement plus complexe(voir Fig.5.6), traduisant la compétition entre la périodicité du réseau et celle imposée par le champ[85]. En ce qui concerne les nanotubes métalliques, une bande d'énergie de Landau se développe au point de neutralité de charge, se traduisant par une divergence de la densité d'états locale en énergie(voir Fig.5.7). Cet effet dérivé analytiquement pour la première fois dans le cadre du modèle $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (voir la référence [83]) a une origine plus profonde, interprétée en termes de super-symétrie, préservant la symétrie de pseudo-spin des sous-bandes au point de neutralité de charge[88]. Nous utilisons la décomposition en modes dans l'espace électronique(nous prenons les mêmes notations que dans la partie correspondante de la thèse) afin d'extraire de manière explicite les propriétés de symétrie du hamiltonien des nanotubes armchair (n, n) en présence d'un champ magnétique orthogonal. On commence par s'intéresser aux éléments de matrice du hamiltonien

d'un tube (n, n) sous champ orthogonal (on se place de manière implicite en jauge de Landau). Le hamiltonien électronique sous champ est périodique de même période que le hamiltonien du tube parfait sans champ. Au sein de la cellule unité, les matrices intracouches ne sont pas modifiées, car les atomes d'une couche donnée sont à la même cote z (la circulation du potentiel vecteur le long d'une liaison C-C correspondante est nulle). Ainsi :

$$H_1(\nu_B) = H_1(\nu_B = 0) \quad (5.1)$$

$$H_2(\nu_B) = H_2(\nu_B = 0) \quad (5.2)$$

Les matrices de couplage intercouches sont quant à elles modifiées. Cependant, la propriété de symétrie particulière reliant C_1 à C_2 est maintenue :

$$C_1(\nu_B) = C_2^t(\nu_B) \quad (5.3)$$

Cette propriété des éléments de matrice est reliée à l'existence d'une supersymétrie conservée sous champ orthogonal entre les deux atomes $\{A, B\}$ inéquivalents de la maille du graphène [88]. Il est aisé de calculer les éléments de matrice de $C_1(\nu_B)$ pour tout index atomique $p \in [0, n-1]$:

$$\begin{aligned} [C_1(\nu_B)]_{2p, 2p-1} &= \exp \left\{ -i \frac{a\nu_B^2}{2r} \cos \left[\frac{\pi}{6n} \right] \sin \left[p \frac{2\pi}{n} - \frac{\pi}{6n} \right] \right\} \\ [C_1(\nu_B)]_{2p+1, 2p} &= \exp \left\{ -i \frac{a\nu_B^2}{2r} \cos \left[\frac{\pi}{6n} \right] \sin \left[p \frac{2\pi}{n} + 5 \frac{\pi}{6n} \right] \right\} \end{aligned}$$

Si l'on se restreint au sous-espace des modes métalliques $\{q = 0, q = n\}$, on trouve que les éléments de matrice de $\tilde{C}_1(\nu_B)$ s'expriment comme :

$$[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{0,0} = \frac{1}{2} \{S_1(\nu_B) + S_2(\nu_B)\} \quad (5.4)$$

$$[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{0,n} = \frac{1}{2} \{S_2(\nu_B) - S_1(\nu_B)\} \quad (5.5)$$

$$[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{n,0} = -[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{0,n} \quad (5.6)$$

$$[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{n,n} = -[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{0,0} \quad (5.7)$$

et ceux de $\tilde{C}_2(\nu_B)$ comme :

$$[\tilde{C}_2(\nu_B)]_{0,0} = [\tilde{C}_1(\nu_B)]_{0,0} \quad (5.8)$$

$$[\tilde{C}_2(\nu_B)]_{0,n} = -[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{0,n} \quad (5.9)$$

$$[\tilde{C}_2(\nu_B)]_{n,0} = -[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{n,0} \quad (5.10)$$

$$[\tilde{C}_2(\nu_B)]_{n,n} = [\tilde{C}_1(\nu_B)]_{n,n} \quad (5.11)$$

où l'on a introduit les fonctions :

$$g_\beta(\alpha) = \frac{1}{n} \sum_{p=0}^{n-1} e^{-i\alpha \sin [p \frac{2\pi}{n} + \beta]}$$

$$S_1(\nu_B) = g_{-\frac{\pi}{6n}} \left(\frac{a\nu_B^2}{2r} \cos \left[\frac{\pi}{6n} \right] \right)$$

$$S_2(\nu_B) = g_{\frac{5\pi}{6n}} \left(\frac{a\nu_B^2}{2r} \cos \left[\frac{\pi}{6n} \right] \right)$$

Ces fonctions font intervenir explicitement le produit des deux rapports caractéristiques $\nu_B \frac{a}{l_B}$. On se restreint par la suite a un domaine intermédiaire d'intensité de champ pour lequel $a \ll l_B$. A la limite $n \rightarrow +\infty$ où le rapport $\frac{a\nu_B^2}{r}$ reste fixé, les sommes obtenues sont des sommes de Riemann, et s'expriment en fonction de la fonction de Bessel d'ordre 0 :

$$J_0(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{-i\alpha \cos \theta}$$

$$S_1(\nu_B) \approx J_0\left(\frac{a\nu_B^2}{2r}\right) \approx S_2(\nu_B)$$

Cette fonction de Bessel à la propriété d'être réelle et de ne pas dépendre d'un déphasage global de l'argument de l'exponentielle, *c.a.d.*, $\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{-i\alpha \cos [\theta+\beta]} = J_0(\alpha)$; $\forall \beta$. On obtient alors :

$$[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{0,0} = J_0\left(\frac{a\nu_B^2}{2r}\right)$$

$$[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{0,n} = 0$$

$$[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{n,0} = [\tilde{C}_1(\nu_B)]_{0,n}$$

$$[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{n,n} = -[\tilde{C}_1(\nu_B)]_{0,0}$$

Dans cette limite, les éléments de matrice de $\tilde{C}_1(\nu_B)$ et $\tilde{C}_2(\nu_B)$ sont égaux dans le sous-espace des modes métalliques et les deux modes $\{q=0, q=n\}$ ne sont pas couplés par le champ magnétique (éléments de matrices non diagonaux nuls). L'effet du champ magnétique orthogonal est donc essentiellement de renormaliser le terme de hopping intercouches(en unités $-t_{CC}$) :

$$\tilde{t}(\nu_B) = J_0\left(\frac{a\nu_B^2}{2r}\right)$$

La densité d'états au point de neutralité de charge est alors obtenue à partir de la densité d'états du tube parfait en renormalisant les termes de saut :

$$\rho(E=0, \nu_B) = \frac{4}{\pi a \sqrt{3} t_{CC} |J_0\left(\frac{a\nu_B^2}{2r}\right)|}$$

L'approximation consistant à négliger les éléments de matrice couplant les sous-bandes métalliques aux autres sous-bandes n'est valide que pour des champs suffisamment faibles en amplitude. Dans tous les cas, on remarque cependant que l'augmentation de ν_B se traduit par l'apparition d'un niveau de Landau au point de neutralité de charge pour $\nu_B \approx 1$ ainsi que le déplacement des premières sous-bandes vers des plus hautes énergies(voir Fig.5.3 ainsi que la référence [83]).

Une brève conclusion :

La structure de bandes des nanotubes métalliques est fortement modulée par la présence d'un champ magnétique externe. Cette sensibilité de la structure électronique à un champ magnétique est une conséquence du

caractère quasi-unidimensionnel des nanotubes de carbone (sensibilité de la phase électronique à un champ externe). L'effet du champ magnétique peut transformer un nanotube métallique en un nanotube semi-conducteur (champ parallèle) ou bien développer une bande d'énergie de Landau au point de neutralité de charge. Dans la partie suivante, nous reprenons l'étude des propriétés des transport de nanotubes métalliques dopés par des atomes d'azote, en présence d'un champ magnétique.

5.3 Magnéto-transport dans les tubes métalliques dopés :

Nous reprenons dans cette partie l'étude des propriétés de transport des nanotubes de carbone dopés à l'azote (voir partie précédente de la thèse). Nous recherchons l'effet d'un champ magnétique sur les régimes de transport ainsi que sur la loi d'échelle de la conductance. Nous interprétons par la suite les comportements universels observés dans le cadre de la théorie des matrices aléatoires [73].

5.3.1 Problème de diffusion à une impureté :

Cas du champ parallèle : oscillation Aharonov-Bohm.

L'application d'un champ magnétique parallèle va modifier la phase de la fonction d'onde électronique ; en particulier, la condition de quantification du vecteur d'onde longitudinal (voir partie précédente) :

$$k_{\perp}^{(p)} = \frac{1}{r} \{p + \tilde{\phi}\}$$

Cette condition de quantification est de manière évidente ϕ_0 périodique et traduit la sensibilité de la phase électronique à l'existence d'un potentiel vecteur (effet Aharonov-Bohm). Lorsque ϕ est un multiple de ϕ_0 , la structure électronique est inchangée par rapport au cas en l'absence de champ. En dehors de ces valeurs du champ multiples du quantum de flux, un gap s'ouvre au voisinage du point de neutralité de charge (voir Fig.5.8-Haut). Ce gap oscille avec $\tilde{\phi}$ et atteint un maximum pour $\tilde{\phi} = \frac{1}{2}$, de valeur $E_{gap}(\tilde{\phi} = \frac{1}{2}) = \frac{\sqrt{3}}{2} t_{CC} \frac{a}{r}$ [87]. La présence de ce gap est associée à la levée de dégénérescence orbitale des bandes π et π^* due à la modification de la condition de quantification du vecteur d'onde transverse [83]. En présence d'une impureté d'azote sur le tube, on représente figure Fig.5.8-Bas la dépendance bi-dimensionnelle de $T(E, B)$. On peut observer la trajectoire des états quasi-liés de résonance oscillant avec la densité d'états.

Cas du champ orthogonal :

Le cas d'un champ magnétique orthogonal est plus complexe (voir partie précédente). Au voisinage du point de neutralité de charge, la dégénérescence entre bandes π et π^* est préservée [88]. Corrélativement, la vitesse de groupe électronique tend vers zéro et la densité d'état diverge lorsque l'intensité du champ augmente [83]. Ce phénomène d'aplatissement de bande est associé à l'apparition d'une bande d'énergie de Landau au point de neutralité

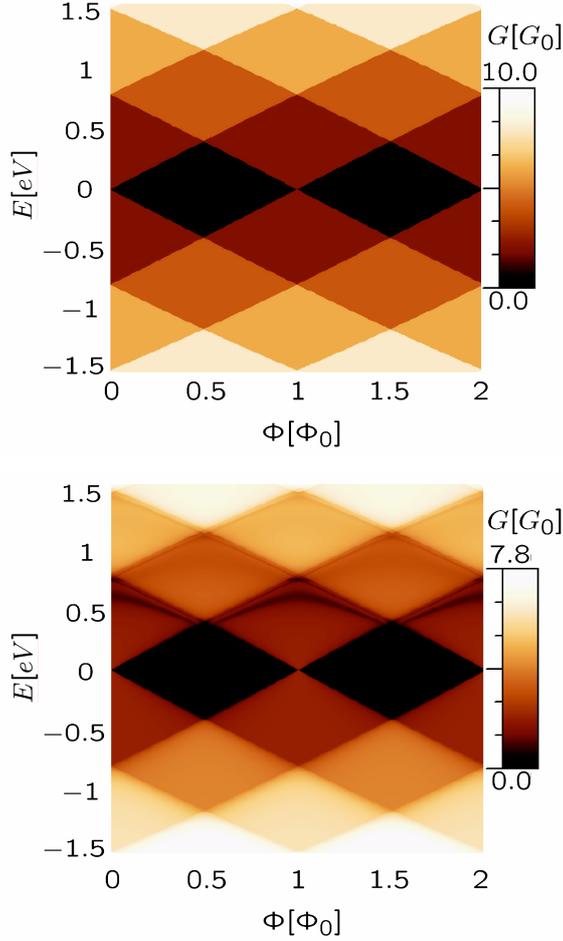


FIG. 5.8 – Magnéto-conductance $G(E, \Phi)$ d'un nanotube (10, 10) sous champ magnétique parallèle. Haut : Nanotube parfait. Bas : Même courbe en présence d'une impureté d'azote en substitution. Adapté de la référence[65].

de charge. On remarque de plus que les premières sous-bandes se décalent vers les énergies croissantes lorsque ν_B augmente (voir Fig.5.9-Haut). On représente le comportement de $T(E, \nu_B)$ en présence d'une impureté d'azote sur la figure Fig.5.9-Bas. Les états quasi-liés d'impureté suivent les premières singularités de van Hove lorsque le champ est augmenté. Au voisinage du point de neutralité de charge, le taux de diffusion sur les impuretés augmente et le libre parcours moyen élastique diminue de manière inversement proportionnelle à la densité d'états. La conductance diminue donc au voisinage du point de neutralité de charge et reflète la complexité émergente des bandes d'énergies de Landau sous champ. A plus haut champ $\nu_B \approx a$ ou pour des tubes de grand rayon (non calculé ici), la densité d'état électronique en présence d'un champ magnétique orthogonal devient complexe, et la limite $r \rightarrow +\infty$ redonne le spectre du papillon de Hofstadter[85] pour le graphène. L'influence de ce spectre sur les propriétés de transport a été calculée numériquement pour des nanotubes métalliques parfaits, de grand rayon dans la référence [89].

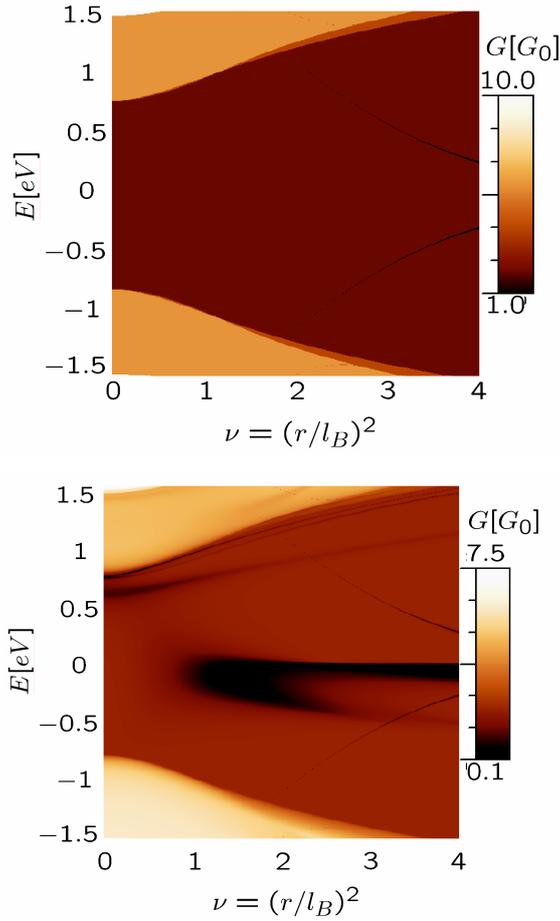


FIG. 5.9 – Magnéto-conductance $G(E, \nu_B)$ d'un nanotube (10, 10) sous champ magnétique orthogonal. Haut : Nanotube parfait. Bas : Même courbe en présence d'une impureté d'azote en substitution. Adapté de la référence[65].

5.3.2 Interférences quantiques en présence de désordre et d'un champ magnétique orthogonal :

Conductance moyennée sur les configurations de désordre :

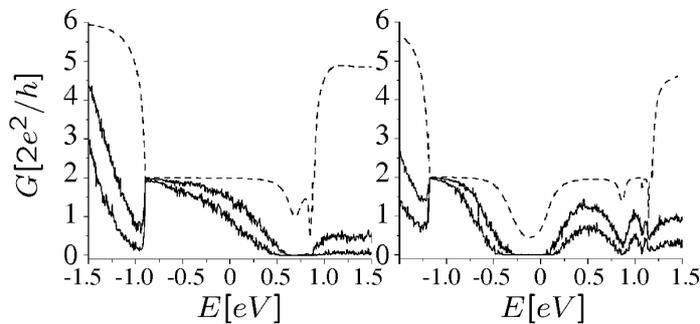


FIG. 5.10 – Conductance moyennée sur les configurations de désordre $\bar{T}(E)$, pour un tube (10, 10) dopé à 0.1% d'azote. Gauche : Champ magnétique nul $\nu_B = 0.0$. Droite : Champ magnétique orthogonal $\nu_B = 1.2$. La conductance est calculée pour différentes longueurs (du haut vers le bas : $L = 200, 570$ nm). Adapté de la référence [60].

On représente figure Fig.5.10 la conductance moyenne $\bar{T}(E)$ d'un tube (10, 10) dopé à 0.1% d'azote, pour différentes longueurs. En l'absence de champ

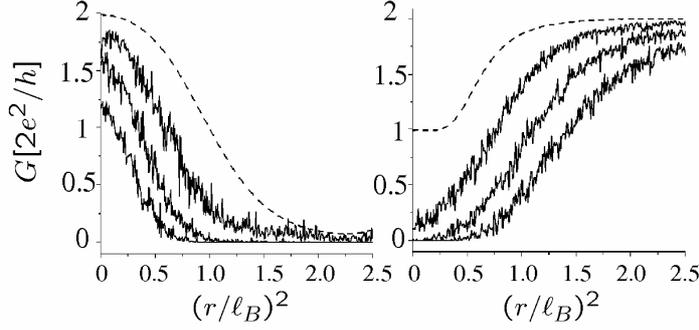


FIG. 5.11 – Magnéto-conductance moyennée sur les configurations de désordre $\bar{T}(\nu_B)$, pour un tube (10, 10) dopé à 0.1% d'azote. Gauche : calcul au point de neutralité de charge. Droite : calcul au niveau de la résonance s de l'azote ($E = 0.69$ eV). La magnéto-conductance est calculée à différentes longueurs (du haut vers le bas : $L = 50, 150, 350$ nm). La courbe pointillée donne le cas où une seule impureté d'azote est présente. Adapté de la référence [60].

magnétique (courbe de gauche), la courbe $\bar{T}(E)$ est asymétrique par rapport au point de neutralité de charge. Ceci est dû à la présence d'un état quasi-lié de résonance présent dans la bande π^* (voir partie précédente de la thèse). Quand la longueur du tube est augmentée, la transition vers un régime de localisation forte se fait de manière inhomogène en énergie : au voisinage du bord de bande $E = -0.78$ eV, le régime de transport reste balistique, alors qu'au voisinage de la résonance le régime de localisation forte est très rapidement atteint. Lorsque l'on branche un champ magnétique orthogonal d'intensité $\nu_B = 1.2$ (courbe de droite), la courbe $\bar{T}(E)$ obtenue résulte de l'action combinée des interférences quantiques (diffusions multiples sur le potentiel d'impuretés) et de la densité d'état en énergie variable sous champ (voir paragraphe précédent). Ainsi, au point de neutralité de charge, un niveau de Landau est créé augmentant le taux de rétro-diffusion élastique sur le potentiel de désordre, alors que la résonance s est décalée vers les hautes énergies, restaurant un régime de transport quasi-balistique à $E = 0.69$ eV (voir la trajectoire de la résonance figure Fig.5.9). On représente plus en détail la magnéto-conductance moyenne $\bar{T}(\nu_B)$ sur la figure Fig.5.11. Au point de neutralité de charge (courbe de gauche), la magnéto-conductance est négative du fait de la création du niveau de Landau, alors qu'au voisinage de la résonance (courbe de droite), elle est positive, accompagnant le décalage de la résonance vers les hautes énergies [60]. En présence de champ magnétique, le comportement de la conductance moyennée sur le désordre résulte donc de la compétition entre effets induits par le potentiel aléatoire de désordre, et hamiltonien du système cristallin sous champ, imprimant la forte dépendance énergétique de la transition vers la localisation. Ce mécanisme évoque une possibilité de générer un switch électronique activé par l'intensité du champ magnétique, de manière analogue à la proposition de switch activé par la présence d'un champ électrique orthogonal de la référence [90].

Correction de localisation faible :

Nous avons montré que le problème de diffusion sur une impureté d'azote en présence de champ magnétique est modulé par le développement d'une bande d'énergie de Landau au point de neutralité de charge ainsi que du décalage des états quasi-liés de résonance vers les hautes énergies. Ce mécanisme

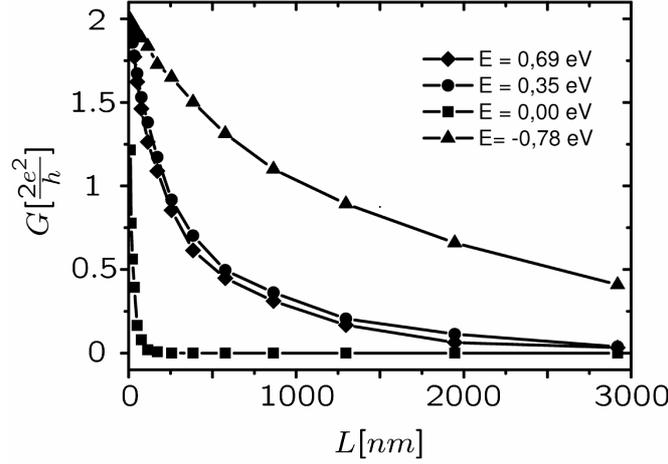


FIG. 5.12 – Dépendance de la conductance moyennée sur les configurations de désordre $\bar{T}(L)$ avec la longueur d'un tube (10,10) dopé à 0.1% d'azote, sous champ magnétique perpendiculaire $\nu_B = 1.2$. La moyenne est effectuée sur 200 configurations de désordre. Adapté de la référence [65].

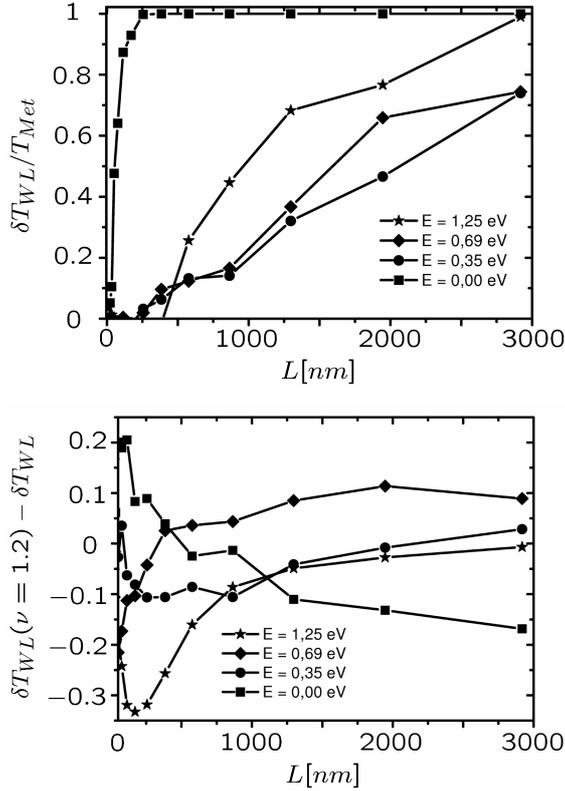


FIG. 5.13 – Correction de localisation faible pour un tube (10,10) dopé à 0.1% d'azote. Haut : Evolution du rapport $\frac{\delta T_{WL}}{T_{Met}}(L)$ sous champ $\nu_B = 1.2$ avec la longueur L du tube. Bas : Dépendance absolue $\delta T_{WL}(\nu_B = 1.2) - \delta T_{WL}(\nu_B = 0.0)(L)$ avec la longueur du tube. Adapté de la référence [65].

est responsable des variations larges de magnéto-conductance négatives (positives) au point de neutralité de charge (résonance s) [60]. On montre figure Fig.5.12 la loi d'échelle de la conductance moyennée $\bar{T}(L)$ obtenue numériquement pour un nanotube (10,10) dopé à 0.1% d'azote, en présence d'un champ magnétique orthogonal $\nu_B = 1.2$. Contrairement au cas sans champ $\nu_B = 0.0$ (voir Fig.5.11), au point de neutralité de charge la transition vers le

régime localisé est très rapide (formation d'un niveau de Landau). Au niveau de la résonance s , le régime de localisation forte est détruit. La même information sur la transition vers le régime localisé en présence d'un champ magnétique est donnée Fig.5.13-Haut. Au point de neutralité de charge, le rapport $\frac{\delta T_{WL}}{T_{met}}(L)$ tend rapidement vers un, traduisant l'entrée rapide dans le régime de localisation (pour l'interprétation du rapport précédent en terme d'indicateur de la transition vers le régime de localisation forte, voir la partie précédente de la thèse). Au niveau de la résonance $s(E = 0.69 \text{ eV})$, ce rapport reste largement inférieur à un pour la plage de longueurs accessibles, traduisant le fait que le régime de transport sort du régime localisé. Des évolutions opposées pour ces deux énergies sont observées sur la courbe $\delta T_{WL}(\nu_B = 1.2) - \delta T_{WL}(\nu_B = 0.0)(L)$ de la figure Fig.5.13-Bas. La différence entre la correction de localisation faible avec champ et sans champ n'est définie que pour des régimes où les interférences quantiques commencent à modifier significativement le facteur de transmission par rapport à la conductance de Drude. On s'attend de plus à ce que $\delta T_{WL}(\nu_B = 1.2) \leq \delta T_{WL}(\nu_B = 0.0)$, car dans un métal, les interférences quantiques entre un chemin et son conjugué par renversement du temps sont progressivement détruites par la présence d'un champ magnétique[8]. C'est bien ce qui est observé au niveau de la résonance s , mais pas au point de neutralité de charge où les propriétés de transport sont dominées par l'apparition d'un niveau de Landau (structure de bandes variable sous champ).

5.3.3 Universalité des régimes de transport :

Nous effectuons dans cette partie une synthèse des propriétés de transport se développant au sein des nanotubes de carbone métalliques, dopés par des atomes d'azote (en présence ou absence de champ magnétique appliqué). Pour certaines parties du spectre en énergie (position du niveau de Fermi), les propriétés de transport présentent des propriétés universelles interprétées dans le cadre de la théorie des matrices aléatoires.

Théorie des matrices aléatoires :

Nous rappelons dans cette partie quelques concepts et conclusions empruntés à la théorie des matrices aléatoires, appliquée à la physique mésoscopique. Nous n'avons pas pour ambition de développer de manière exhaustive ce sujet et renvoyons le lecteur à la référence[73]. L'apport essentiel de la théorie est de relier les propriétés statistiques de la conductance aux propriétés spectrales du système désordonné étudié. En particulier, les propriétés statistiques du facteur de transmission sont reliées aux propriétés statistiques des valeurs propres de la matrice $\hat{t}_{LR}\hat{t}_{LR}^\dagger$, par le calcul de la distribution de probabilité jointe $p(T_1, \dots, T_{N_\perp}; L)$, pour chaque longueur L du système désordonné. Cette distribution de probabilité est obtenue comme solution d'une équation de Focke-Planck (équation DMPK dérivée pour la première fois dans les références [91, 92] et appliquée au cas des nanotubes de carbone dans la référence [93]) dérivée dans l'hypothèse de faible désordre $\lambda_F \ll l_e$, d'une géométrie quasi-unidimensionnelle $r \ll L$ et de processus de diffusions élastiques isotropes. Ces hypothèses impliquent que la matrice S de diffusion est distribuée de manière uniforme parmi un ensemble universel de matrices dépendant de la classe de symétrie du hamiltonien du système (ces

ensembles de matrices sont analysés pour la première fois par Dyson[94]). Dans le régime asymptotique métallique(de localisation forte) pour lequel $l_e \ll L \ll \xi(\xi \ll L)$, la distribution de probabilité a une expression asymptotique faisant intervenir un facteur $\frac{\xi}{l_e}$ universel, *c.a.d* ne dépendant pas de la nature microscopique du potentiel de désordre. Ce facteur est donnée par Beenaker[73] dans le cas de conducteurs multimodes :

$$\frac{\xi}{l_e} = \frac{1}{2}\{\beta(N_{\perp} - 1) + 2\}$$

où β est un coefficient dépendant de la classe de symétrie du hamiltonien : $\beta = 1$ pour un système possédant la symétrie par renversement du temps(groupe orthogonal) et $\beta = 2$ (groupe unitaire) si cette symétrie est brisée. Le premier cas est obtenu en l'absence de couplage spin-orbite ou de champ magnétique alors que le second cas est obtenu en présence d'un champ magnétique externe. En l'absence de champ magnétique, cette relation coïncide avec la relation de Thouless $\xi = 2l_e$ [23] dérivée pour un conducteur unidimensionnel et $\xi \approx N_{\perp}l_e$ lorsque le conducteur considéré est multi-mode, à grand nombre de canaux($N_{\perp} \gg 1$). Dans le cas qui nous intéresse des nanotubes (n, n) dopés avec des atomes d'azote, l'approximation de désordre faible ainsi que l'hypothèse de quasi-unidimensionnalité sont vérifiées. Il est cependant difficile d'établir si l'hypothèse de diffusion isotrope est valide ou non, *c.a.d* s'il est équivalent de moyennner sur les configurations de désordre ou de moyennner sur l'ensemble de matrices de Dyson caractéristiques de la classe d'équivalence du hamiltonien. En effet, si le potentiel d'impureté est bien isotrope dans le cas de la feuille de graphène, la contrainte de géométrie du tube(après repliement de zone), sa structure de bandes spécifique ainsi que la contrainte de dopage fixe imposent probablement une restriction à l'espace des matrices accessibles(comparativement à un modèle où l'on minimise l'information sur le potentiel de désordre microscopique[95]). Une dépendance universelle du régime de transport n'est donc attendue que dans les zones du spectre où les effets du potentiel de désordre dominent ceux du potentiel cristallin. Nous recherchons par la suite les zones d'énergies correspondantes où le rapport $\frac{\xi}{l_e}$ a une dépendance universelle(testée *a posteriori*). Pour ce faire, nous choisissons d'appliquer un champ magnétique orthogonal $\nu_B = 1.2$ assez intense pour que la transition du groupe orthogonal au groupe unitaire ait pu avoir lieu, *c.a.d* $l_B < \xi$ [73].

Etude du rapport $\frac{\xi}{l_e}$:

On représente figure Fig.5.14 une table récapitulative des quotients $\frac{\xi}{l_e}$ calculés pour plusieurs énergies, au sein d'un nanotube $(10, 10)$ dopé à $n_{dop} = 0.1\%$ d'azote. Sur le premier plateau de conductance, en l'absence de champ magnétique, la valeur universelle du quotient obtenue pour $N_{\perp} = 2$ et $\beta = 1$ est $\frac{3}{2}$. Le quotient calculé numériquement reste proche de cette valeur, notamment à $E = 0.35$ eV. Pour les autres énergies $E = 0; 0,69; -0.78$ eV la précision de la méthode numérique utilisée est moins bonne. Sur le second plateau de conductance, où $N_{\perp} = 6$ et $\beta = 1$, le quotient universel attendu vaut $\frac{7}{2}$. La valeur numérique obtenue à $E = 1.25$ eV est très proche de cette valeur. En présence d'un champ magnétique($\nu_B = 1.2$), le quotient universel attendu pour $N_{\perp} = 2(6)$ et $\beta = 2$, est égal à $2(6)$. Les valeurs trouvées

TABLE I. Mean free paths and localization lengths for perpendicular B field. $\nu=0.00$ (upper table) and 1.2 (lower table).

E (eV)	ℓ_e (nm)	ℓ_e^K (nm)	ℓ_e^K/ℓ_e	ξ (nm)	ξ/ℓ_e
-0.78	8371.6 ± 69.4	≈ 6766	≈ 0.8		
0.00	495.5 ± 17.4	≈ 460	≈ 0.9	806.2 ± 51.8	1.6 ± 0.1
0.35	121.7 ± 8.4	≈ 91	≈ 0.7	169.4 ± 4.7	1.4 ± 0.1
0.69	7.8 ± 1.0	≈ 6.4	≈ 0.8	8.85 ± 0.03	1.1 ± 0.1
1.25	28.7 ± 2.0	≈ 17	≈ 0.6	93.3 ± 2.8	3.2 ± 0.2
E (eV)	$\ell_e(\nu=1.2)$			$\xi(\nu=1.2)$	$(\xi/\ell_e)(\nu=1.2)$
-0.78	1040.0 ± 34.5				
0.00	9.5 ± 1.4			13.19 ± 0.05	1.4 ± 0.2
0.35	230.5 ± 8.0			478.8 ± 18.6	2.1 ± 0.1
0.69	197.8 ± 8.1			402.6 ± 14.8	2.0 ± 0.1
1.25	25.6 ± 0.6			198.5 ± 4.0	7.7 ± 0.2

FIG. 5.14 – Table récapitulative des valeurs numériques pour le libre parcours moyen élastique, la longueur de localisation et leur quotient, calculées à diverses énergies, sur un nanotube (10, 10) dopé à $n_{dop} = 0.1\%$ d'azote. Table du haut : absence de champ magnétique. Table du bas : présence d'un champ magnétique orthogonal $\nu_B = 1.2$. Adapté de la référence [60].

numériquement à $E = 0.35$ eV (premier plateau de conductance) et $E = 1.25$ eV (deuxième plateau) sont proches de la valeur attendue. Les quotients calculés $\frac{\xi}{\ell_e}$ numériquement, évoluent avec le nombre de canaux (N_{\perp}) et la classe de symétrie du hamiltonien (β) en accord avec la théorie des matrices aléatoires [60]. Ces résultats ont été complétés et confirmés récemment, à l'aide d'une méthode de calcul semi-analytique (voir la référence [47]).

Dépendance du rapport $\frac{\xi}{\ell_e}$ avec les paramètres intrinsèques du tube :

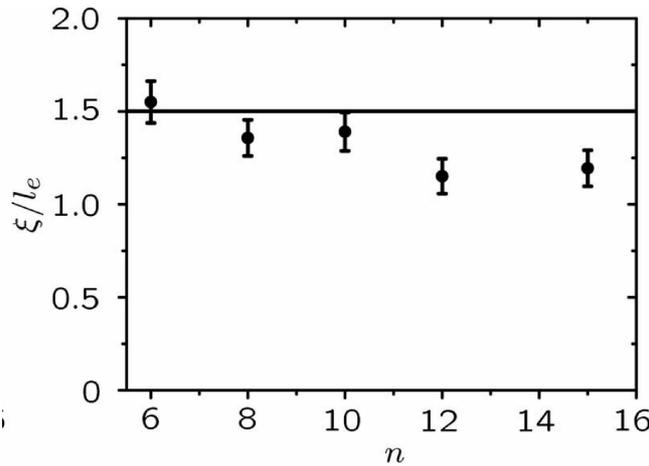


FIG. 5.15 – Dépendance du rapport $\frac{\xi}{\ell_e}$ avec le rayon du tube (n, n), calculé à $E = 0.35$ eV, pour un tube dopé à 0.1% d'azote, en l'absence de champ magnétique. La valeur universelle attendue est représentée par une ligne pleine. Adapté de la référence [65].

On montre dans ce paragraphe que les résultats obtenus dans le paragraphe précédent ne sont pas fortement modifiés si l'on fait varier le rayon ou le taux de dopage du tube (dans la plage accessible numériquement). On représente figure Fig.5.15 l'évolution du rapport $\frac{\xi}{\ell_e}$ en fonction du rayon d'un

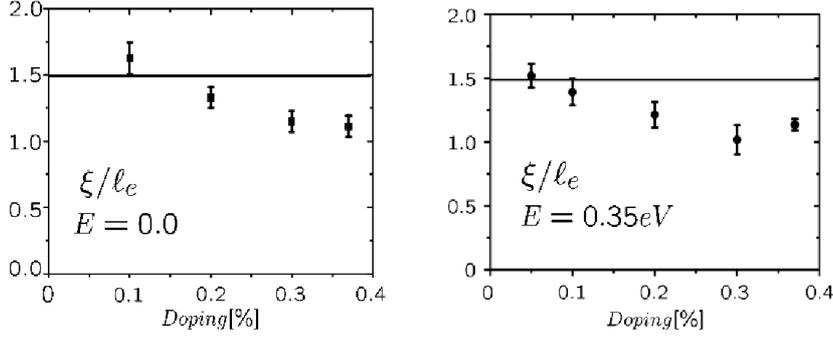


FIG. 5.16 – Dépendance du rapport $\frac{\xi}{\ell_e}$ avec le taux de dopage, calculé à $E = 0.35 \text{ eV}$ (droite) et au point de neutralité de charge (gauche), pour un tube (10, 10) dopé à l’azote, en l’absence de champ magnétique. La valeur universelle attendue est représentée par une ligne pleine. Adapté de la référence [65].

nanotube (n, n) , à l’énergie $E = 0.35 \text{ eV}$, dopé à 0.1% d’azote, et en l’absence de champ magnétique. Ce rapport est approximativement constant pour la plage de rayons accessibles et reste proche de la valeur universelle. Sur la figure Fig.5.16, on représente la dépendance de ce rapport avec le taux de dopage. A $E = 0.35 \text{ eV}$ (courbe de droite), ainsi qu’au point de neutralité de charge (courbe de gauche), la courbe $\frac{\xi}{\ell_e}(n_{dop})$ est une fonction décroissante de n_{dop} , et reste d’autant plus proche de la valeur universelle attendue que le dopage est faible (ceci est cohérent avec les limitations de notre méthode numérique d’extraction de longueurs caractéristiques, méthode précise à faible taux de dopage).

5.4 Signatures expérimentales des régimes de transport sous champ magnétique orthogonal :

Nous présentons dans cette partie, les résultats communs [96] d’une collaboration avec l’équipe expérimentale de Bertrand Raquet (Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés). Nous montrons et interprétons à l’aide des méthodes numériques développées au cours de cette thèse, des mesures de magnéto-conductance sous fort champ magnétique orthogonal (technique des champs magnétiques pulsés), réalisées sur un nanotube de carbone multi-feuillets métallique. Le régime de transport analogue à un régime Fabry-Pérot permet de révéler à travers une expérience d’interférences, l’émergence d’un niveau de Landau au voisinage du point de neutralité de charge [83].

5.4.1 Présentation du dispositif expérimental :

Nous représentons figure Fig.5.17 un schéma du dispositif expérimental ayant permis de mener des mesures de transport sous champ magnétique orthogonal intense (technique des champs magnétiques pulsés). Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés, dans l’équipe de Bertrand Raquet. Le système est constitué d’un substrat de silicium dopé n sur lequel est déposée une couche d’oxyde de silicium

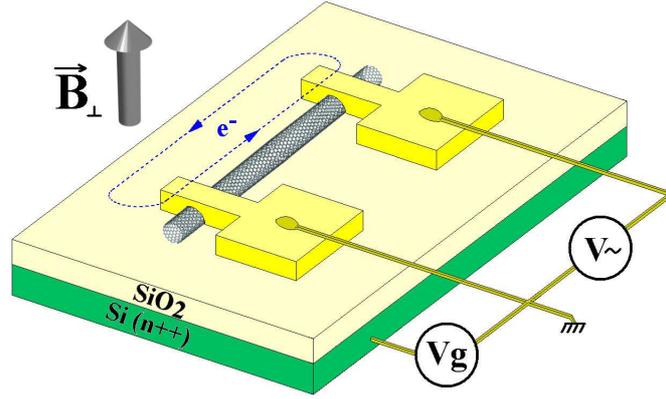


FIG. 5.17 – Représentation schématique du résonateur Fabry-Pérot expérimental à base de nanotube de carbone. Adapté de la référence [96].

d'épaisseur 350 nm, jouant le rôle de tension de grille. Un nanotube multi-parois est posé sur la couche d'oxyde et connecté à des électrodes de palladium définies par lithographie électronique. Une estimation du rayon du tube et de sa longueur ont pu être fournies par microscopie à force atomique : $r \approx 5$ nm et $L \approx 220$ nm. L'essentiel du mécanisme de conduction se fait par la couche externe, métallique. Nous définirons pour la suite un nanotube métallique (n, n) mono-feuillet équivalent, permettant de reproduire les mécanismes de transport présents dans le tube expérimental. Des considérations géométriques élémentaires permettent d'estimer le couplage capacitif électrostatique à la grille : $\alpha = \frac{\delta E_F}{e\delta V_g} \approx 2.6$ meV/V. De plus l'application d'un champ magnétique parallèle à l'axe du tube (voir partie expérimentale suivante sur l'effet Aharonov-Bohm et la référence [97]) permet de localiser le centre du gap et donc le niveau de Fermi à une tension de grille de $V_g \approx 8$ V.

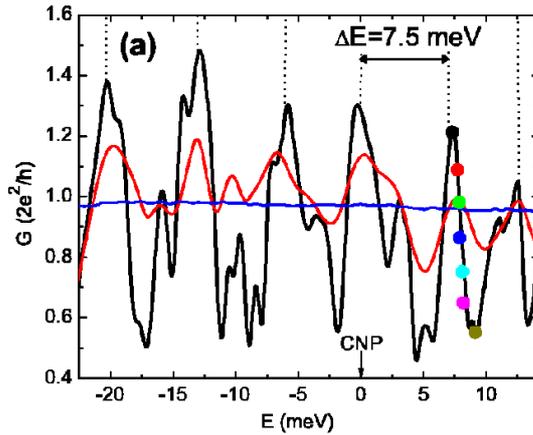


FIG. 5.18 – Dépendance de la conductance en fonction de l'énergie pour le nanotube multi-parois de diamètre 10 nm aux différentes températures 125 K(bleu), 12 K(rouge) et 2 K(noir). La période principale de l'oscillation est indiquée en lignes pointillées et les points colorés correspondent aux énergies choisies pour les expériences sous champs magnétiques pulsés. Adapté de la référence [96].

On représente figure Fig.5.18 des mesures de conductance en fonction de l'énergie (la position du niveau de Fermi est modulée par la tension de grille)

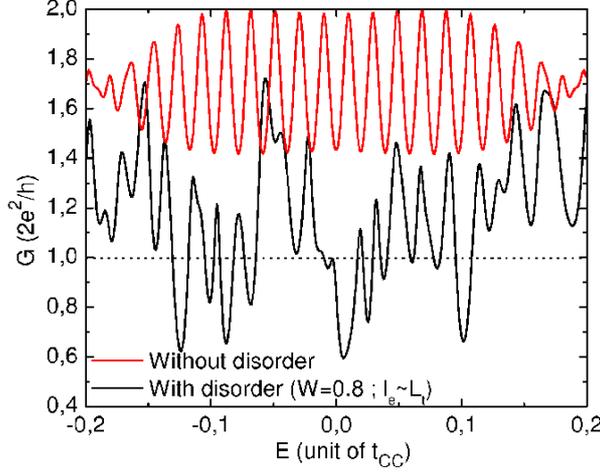


FIG. 5.19 – Courbe de dépendance de la conductance avec l'énergie obtenue théoriquement pour un nanotube (10, 10) de longueur $L \approx 34$ nm dans une cavité Fabry-Pérot définie par des termes de contact aux électrodes non parfaits ($t_L = t_R = -1.3t_{CC}$). En rouge, courbe obtenue par la formule analytique en l'absence de désordre. Noir : courbe obtenue par calcul numérique pour le même tube faiblement désordonné ($l_e \approx L$). Adapté de la référence [96].

pour des températures décroissantes. A température ambiante, la conductance est à près constante et proche du quantum de conduction $G_0 = \frac{2e^2}{h}$. Lorsque la température est diminuée jusqu'à 2 K, de larges modulations reproductibles centrées sur G_0 apparaissent. Ces modulations sont quasi-périodiques avec une période principale estimée à 7.4 ± 0.2 meV. Une interprétation en terme de résonances dans une cavité Fabry-Pérot donne une période principale de $\Delta E_F = \frac{h v_F}{2L} \approx 7.5$ meV (pour $v_F \approx 8.10^5 m.s^{-1}$), cohérente avec la période expérimentale. L'existence de modulations périodiques à basse température confortent donc un mécanisme de transport balistique au sein d'une cavité Fabry-Pérot. Afin de pouvoir interpréter les données expérimentales, nous modélisons le dispositif expérimental par un nanotube (10, 10) de longueur $L \approx 34$ nm contacté à des électrodes semi-infinies dont les termes de saut $t_{L(R)}$ aux contacts sont non parfaits. Par soucis de simplicité, nous prenons des électrodes symétriques $t_L = t_R = -1.3t_{CC}$. En l'absence de désordre dans la région centrale, le facteur de transmission est analytique : pour des termes de contacts ne mixant pas les modes entre eux (c'est le cas de notre modèle, où les termes de saut sont modifiés en bloc à l'interface électrode-nanotube), le facteur de transmission sur le premier plateau de conductance s'écrit comme la somme des contribution de chaque mode métallique $\{q = 0, q = n\}$ (voir la partie concernant la décomposition en modes) :

$$T(E) = T_{1D}[\Phi(E - t_{CC}, t_{CC})] + T_{1D}[\Phi(E + t_{CC}, -t_{CC})]$$

où $T_{1D}[\Phi(E - t, t)]$ est le facteur de transmission d'une chaîne 1D caractérisée par des termes de sites t égaux aux termes de saut, ainsi que des termes de contact $t_L = t_R = -1.3t_{CC}$ aux électrodes (la dépendance analytique de $T_{1D}[\Phi(E - t, t)]$ avec les termes de contact est dérivée dans la partie de la thèse concernant les chaînes unidimensionnelles). La courbe analytique obtenue est

montrée Fig.5.19(courbe rouge) et résulte du battement entre les deux modes métalliques se propageant sur le premier plateau de conductance(cette formule analytique donne le même résultat que les calculs numériques ou semi-analytiques menés dans les références [98, 99]). En première approximation, l'oscillation rapide(demi-somme des périodes de chaque mode) est donnée par la condition d'onde stationnaire sur le vecteur d'onde longitudinal k_{\parallel} , alors que l'oscillation lente (demi-différence des périodes de chaque mode) résulte de l'asymétrie entre les relations de dispersions des deux modes lorsque l'on s'éloigne du point de neutralité de charge. De plus, l'intensité relative des oscillations(contraste) est pilotée par l'intensité de la résistance de contact. Plus cette dernière est élevée, meilleur sera le contraste. Afin de reproduire le mieux possible les oscillations Fabry-Pérot expérimentales, nous prenons en compte l'existence d'un potentiel de désordre homogène présent le long du tube, à l'aide du modèle minimal de type Anderson. Les énergies de site des orbitales π sont prises de manière aléatoires dans l'intervalle $[-\frac{W}{2}, \frac{W}{2}]$ où l'intensité du désordre W est choisie de telle manière que $l_e \approx L$ au point de neutralité de charge, soit $W = 0.8t_{CC}$ (on utilise l'expression analytique du libre parcours moyen élastique dérivée dans la référence [43]). La courbe noire de la figure 5.19 montre les oscillations Fabry-Pérot au sein du tube effectif faiblement désordonné, pour une configuration de désordre fixée. L'effet principal du désordre est de diminuer la conductance moyenne d'un canal de conduction par rapport au cas sans désordre($\overline{G} \approx G_0 N_{\perp} \frac{l_e}{l_e+L} \approx G_0 \frac{N_{\perp}}{2}$) et de brouiller la figure d'interférence en déphasant la fonction d'onde électronique. Comme dans la courbe expérimentale, les oscillations rapides sont plus robustes que les oscillations lentes à la présence d'un désordre, et l'ajout d'un mécanisme de diffusions multiples induit d'importantes fluctuations de conductance par rapport au cas non désordonné. Ce modèle minimal de conduction en régime Fabry-Pérot, pour un tube faiblement désordonné reproduit les caractéristiques essentielles des courbes expérimentales et sera adopté par la suite.

5.4.2 Courbes de magnéto-conductance : modèle interférométrique.

On réalise par la suite des expériences de transport en utilisant la technique des champs magnétiques pulsés, permettant d'atteindre la limite des champs forts $\nu_B \geq 1$ pour laquelle la fonction d'onde électronique est localisée de manière inhomogène à la surface du tube(formation d'une bande d'énergie de Landau[83]). La figure Fig.5.20-a montre les courbes expérimentales de magnétoconductance obtenues pour les énergies repérées par des points colorés sur la figure Fig.5.18. Chaque courbe est obtenue en incrémentant de 0.3 meV l'énergie de Fermi depuis un état résonant(courbe noire) jusqu'à un état anti-résonant(courbe jaune foncé). Nous allons donner de ces oscillations de magnétoconductance une interprétation simple en terme d'interférences constructives et destructives modulées par la tension de grille et le champ magnétique[96]. Pour ce faire, nous représentons figure Fig.5.21 un schéma simplifié du mécanisme de formation d'une bande d'énergie de Landau au point de neutralité de charge. En appliquant un champ magnétique orthogonal, la pente de la relation de dispersion, *c.a.d* la vitesse de groupe électronique est réduite. Ceci se traduit dans la relation de dispersion par un

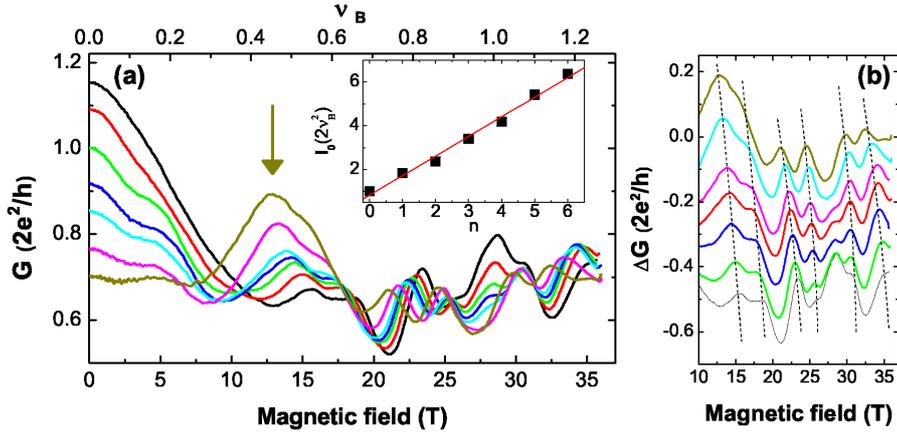


FIG. 5.20 – (a) Magnéto-conductance sous champ orthogonal à 2 K du tube expérimental de diamètre 10 nm en régime Fabry-Pérot, pour les énergies marquées par des points colorés sur la figure Fig.5.18. La flèche indique la première résonance induite par le champ magnétique partant d'un état anti-résonant. En encart : fonction de Bessel $I_0(2\nu_B^2)$ calculée pour chaque maximum de $G(B)$ à 8 meV (courbe noire). (b) Même courbe représentée pour la variable $\Delta G(B) = G(B) - G(B = 0)$. Les courbes en pointillés permettent de visualiser le décalage des modulations de conductance sous tension de grille. Adapté de la référence [96].

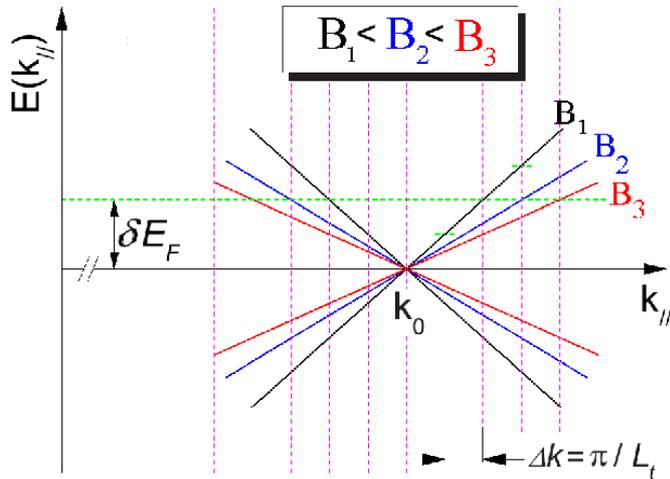


FIG. 5.21 – Illustration schématique de la relation de dispersion linéaire au voisinage du point de neutralité de charge. L'apparition du niveau de Landau se traduit par un aplatissement de la bande lorsque le champ augmente[83]. Les lignes verticales représentent les vecteurs $k_{||}$ de la cavité et les B_i les champs magnétiques pour lesquels l'état résonant de la cavité est restauré. Adapté de la référence [96].

terme de saut effectif divisé par la fonction de Bessel d'ordre 0[83] :

$$E_{\pm}(k_{\parallel}; \nu_B) = \pm \frac{\hbar v_F}{I_0(2\nu_B^2)} |k_{\parallel} - k_0|$$

$$I_0(2\nu_B^2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta e^{2\nu_B^2 \cos(\theta)}$$

où \pm est un indice de sous-bande et k_0 le vecteur d'onde de Fermi. Conjointement à cette structure de bandes modifiée sous champ, la cavité Fabry-Pérot définit un ensemble de vecteurs d'onde k_{\parallel} discrets pour lesquels la condition d'onde stationnaire $\delta k_{\parallel} = n\pi$ est réalisée (n est un entier correspondant à l'ordre de la résonance). La conjonction de ces deux mécanismes détermine le caractère quasi-périodique de l'oscillation. Ainsi, en partant d'un état résonant à champ nul, le champ magnétique va successivement détruire puis restaurer la condition de résonance dans la cavité chaque fois que les vecteurs d'ondes vérifieront $\delta k_{\parallel}(\nu_B) = n\pi$. Une relation entre intensité du champ et énergie des états résonants peut être dérivée :

$$I_0(2\nu_B^2) = n\pi \frac{\hbar v_F}{L \delta E_F} + 1$$

Sur la figure Fig.5.20-a, la cavité est dans un état anti-résonant pour $\delta E_F \approx 10$ meV en l'absence de champ. Sous champ, un premier maximum de conductance se développe à 13 T (flèche sur le schéma) correspondant à un champ minimal nécessaire pour induire une première résonance donnée par $n = \frac{1}{2}$. Les résonances suivantes ont lieu à des champs donnés par la fonction de Bessel d'ordre 0 ci-dessus. L'encart de la figure montre que c'est bien le cas pour $E = 8$ meV où la pente des maxima de conductance en fonction de n est cohérente avec l'expression ci-dessus. Le comportement des maxima de conductance est sondé en fonction de l'énergie sur la figure Fig.5.20-b. Ces derniers sont déplacés vers des champs plus faibles lorsque le potentiel de grille augmente. La pente $\frac{dB}{dE}$ de ce déplacement est dans une fenêtre de $[-0.8, -1.5]$ T/meV. En faisant varier lentement l'intensité du champ et la grille, la condition de phase stationnaire peut s'exprimer comme :

$$dk_{\parallel} = \frac{\delta k_{\parallel}}{\delta B} dB + \frac{\delta k_{\parallel}}{\delta E} dE = 0$$

$$\frac{dB}{dE} = - \frac{I_0(2\nu_B^2)}{I_1(2\nu_B^2)} \frac{1}{2\nu_B^2} \frac{B}{\delta E_F}$$

$$I_1(2\nu_B^2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta 2\nu_B^2 \cos(\theta) e^{2\nu_B^2 \cos(\theta)}$$

L'estimation numérique de la pente $\frac{dB}{dE}$ donne -1 ± 0.3 T/meV pour B dans la fenêtre 10 – 30 T et $\delta E_F \approx 8 - 10$ meV, cohérente au niveau du signe et de l'ordre de grandeur avec les données expérimentales. Un modèle simple de modulation de la condition d'accord de phase induite par la structure de bandes variable sous champ (formation d'un niveau de Landau) rend donc compte qualitativement des données expérimentales.

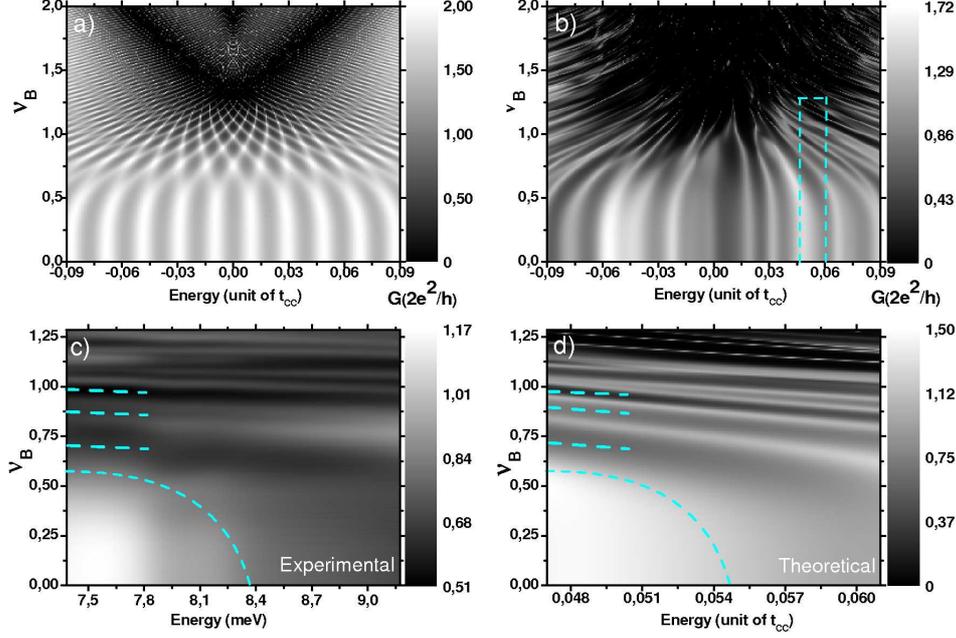


FIG. 5.22 – Profil 2D de la conductance $G(E, \nu_B)$. Profil théorique pour le cas d'un tube (10, 10) non désordonné(a) et désordonnée(b) avec $l_e \approx L$. Les résistances de contact sont symétriques et fixées à l'aide des termes de contact $t_L = t_R = -1.3t_{CC}$. Profil expérimental(c) réalisé entre une résonance et une anti-résonance et l'analogue calculé(d) pour une région marquée en pointillés sur la figure(b). Les évolutions communes de conductance sont marquées à l'aide de traits bleus pointillés. Adapté de la référence [96].

5.4.3 Signature interférométrique d'une bande d'énergie de Landau.

On représente figure Fig.5.22-a un profil bi-dimensionnel de magnéto-conductance $G(E, \nu_B)$ calculé numériquement sur le nanotube effectif de la partie précédente, en l'absence de désordre. Dans la région de bas champ $\nu_B < 0.6$, les interférences Fabry-Pérot sont très peu modifiées par le champ magnétique. Seule une légère dispersion dans les résonances a lieu lorsque le niveau de Fermi s'éloigne du point de neutralité de charge. Lorsque le champ atteint l'intensité critique $\nu_B \approx 0.6$, les résonances sont scindées en deux. Cette bifurcation est associée à une levée de dégénérescence orbitale due aux éléments de matrice induits par le champ et mixant les modes se propageant aux autres sous-bandes (voir la partie consacrée aux éléments de matrice du hamiltonien cristallin sous champ magnétique). Ce processus est itéré pour des champs $\nu_B \approx 0.8, 1.0, \dots$. Pour $\nu_B \approx 1.0$, un niveau de Landau émerge clairement au point de neutralité de charge, son émergence étant révélée par sa signature interférométrique. L'interférogramme $G(E, \nu_B)$ présente une complexité globale et un comportement pseudo-fractal associé à l'apparition d'un papillon de Hofstadter, dans la limite $r \rightarrow +\infty$ [89]. Ce phénomène révélé lorsque $l_B \approx a$ dans la référence [89], a lieu pour des champs magnétiques plus faibles $l_B \approx r$ en régime Fabry-Pérot, car la phase électronique est beaucoup plus sensible au champ magnétique dans la cavité (résonances multiples entre les bords) que dans un tube similaire parfaitement contacté. La présence d'un faible désordre Fig.5.22-b brouille la phase électronique et conjointement la structure fine à haut champ de l'interférogramme. Une zone

similaire où l'énergie est balayée entre une résonance et une anti-résonance est montrée expérimentalement Fig.5.22-c et théoriquement Fig.5.22-d. Pour toute la plage de champs magnétiques et de tensions de grille accessibles, le modèle théorique reproduit les données essentielles de l'expérience. En particulier, les valeurs de champ typiques $\nu_B \approx 0.6, 0.8, 1.0$ pour lesquelles la conductance présente une faible dispersion avec l'énergie de Fermi sont reproduites(en pointillés bleu sur les figures Fig.5.22-c et Fig.5.22-d).

5.5 Signatures expérimentales des régimes de transport sous champ magnétique parallèle :

Nous présentons dans cette partie, d'autres résultats communs[97] à la collaboration avec l'équipe expérimentale de Bertrand Raquet(Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés). Nous nous intéressons au phénomène d'ouverture du gap en présence d'un champ magnétique parallèle(modulation Aharonov-Bohm de la conductance[83, 87]) développé plus haut dans cette partie. Des mesures expérimentales de magnéto-conductance en régime balistique effectuées sur un nanotube multi-feuillet métallique ont permis de révéler le mécanisme de modulation périodique de la conductance en présence d'un fort champ magnétique parallèle. Le rôle des barrières Shottky variables sous champ est analysé en détail dans la thèse de Benjamin Lassagne[100].

5.5.1 Dispositif expérimental et magnétoconductance sous champ parallèle :

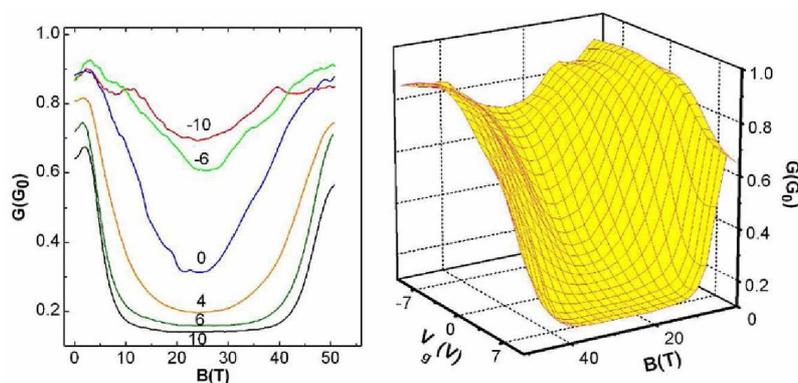


FIG. 5.23 – Gauche : Magnéto-conductance expérimentales $G(V_g, B)$ à 100 K pour un tube métallique soumis à un champ parallèle à l'axe du tube. Droite : Représentation tridimensionnelle de la magnétoconductance pour le même système. Adapté de la référence [97].

Dans cette partie, on développe les propriétés de conductance des tubes métalliques sous champ magnétique parallèle, mesurées expérimentalement au sein de l'équipe de Bertrand Raquet(Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés). Des détails sur le dispositif expérimental ainsi que sur la mesure de conductance sous champs magnétiques pulsés peuvent être trouvés dans la thèse de Benjamin Lassagne[100]. Le dispositif expérimental est essentiellement le même que celui de la partie précédente : un nanotube métallique multi-parois est déposé sur une couche d'oxyde de silicium

de 100 nm d'épaisseur reposant sur un substrat de silicium. Le tube est contacté par deux électrodes de palladium distantes de $L \approx 200$ nm. Comme précédemment, on suppose les propriétés de transport dominées par celles du tube externe métallique. Le tube multi-parois utilisé a un diamètre externe de 10 nm assez petit pour limiter le désordre structural du tube (défauts structuraux, impuretés) et assez grand pour explorer des régimes de champs pour lesquelles le flux du champ magnétique à travers la section du tube est de l'ordre du quantum de flux. Les mesures sont effectuées à température 100 K à l'aide de la technique des champs magnétiques pulsés. Dans le régime basses températures, des oscillations Fabry-Pérot apparaissent (voir la partie précédente), caractéristiques d'un régime de transport balistique. Ces oscillations sont moyennées sur une fenêtre d'énergie kT à plus haute température, produisant ainsi des courbes lissées. La conductance de Landauer à température ambiante est alors proche du quantum de conductance en l'absence de champ et faiblement dépendante de la tension de grille. On représente figure Fig.5.23 la magnétoconductance $G(V_g, B)$ à 100 K. Le couplage capacitif à la grille est déterminé par des considérations géométriques et électrostatiques élémentaires : $\Delta E_F(\text{meV}) \approx (7 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} (\text{V}^{-1} \cdot \text{meV}) \Delta V_g(\text{V})$. Ce couplage capacitif n'est pas assez efficace pour sonder les propriétés de transport dans les premières sous-bandes, mais permet de moduler la position du niveau de Fermi depuis le point de neutralité de charge jusqu'à mi-distance de la première singularité de van Hove. A champ nul, la courbe $G(V_g)$ diminue d'environ 20%, variation d'un ordre de grandeur plus faible que celle due au champ magnétique. Cette variation due aux collisions élastiques sur les défauts du tube (dopage chimique de type p) sera par la suite négligée, le régime de transport étant dominé par les propriétés de structure de bandes variables sous champ. Sur la figure Fig.5.23, l'application d'un champ magnétique parallèle se traduit par une magnétoconductance oscillante avec une période de ≈ 50 T, correspondant au champ magnétique nécessaire pour atteindre un quantum de flux dans un tube de rayon 10 nm, cohérente avec l'oscillation Aharonov-Bohm attendue de période Φ_0 . En balayant la tension de grille, la position du niveau de Fermi est modifiée. La décroissance de la conductance à $\frac{\Phi_0}{2}$ est maximale à $V_g = 10$ V (diminution d'un facteur 6) puis augmente progressivement jusqu'à $V_g = -10$ V où elle est minimale. Cette évolution trouve une interprétation cohérente si l'on suppose que le point de neutralité de charge est situé à $V_g = -10$ V (ce que nous ferons par la suite en prenant la référence des tensions de grille au point de neutralité de charge). En plus d'observer une période de l'oscillation Aharonov-Bohm associée à la densité d'état variable sous champ [83, 87], cette expérience permet de situer la position du point de neutralité de charge de manière univoque [97].

5.5.2 Première modélisation : bandes plates :

Afin d'interpréter les données expérimentales, on définit un modèle minimal sur un tube mono-paroi (72, 72) sans désordre, pour lequel un régime de bandes plates est supposé, *c.a.d* on néglige en première approximation la barrière de potentiel présente entre le contact métallique et le nanotube. Dans cette approximation, le potentiel chimique du contact gauche (droit) s'écrit $\mu_{L(R)} = \pm \frac{eV}{2}$ et le potentiel électrostatique dans le tube est constant fixé par la grille à ΔE_F . La conductance en régime cohérent, température 100 K

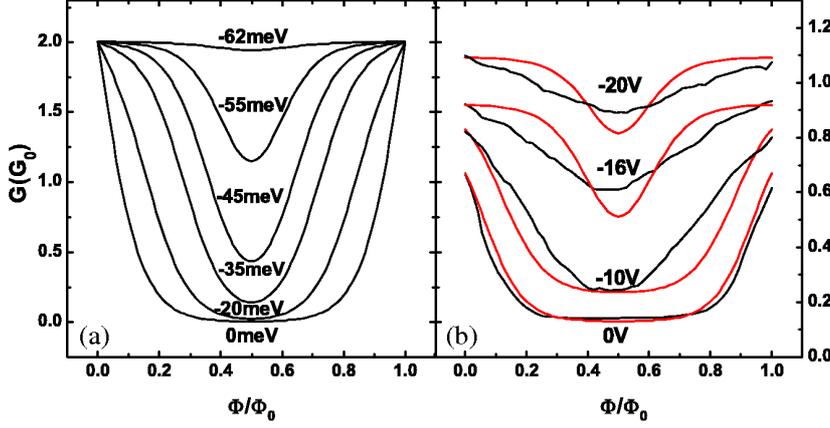


FIG. 5.24 – Gauche : Magnéto-conductance $G(\Delta E_F, \Phi)$ à 100 K sous champ parallèle pour un tube métallique mono-paroi (72, 72) simulé dans l’approximation liaisons fortes, en régime de bandes plates. Les courbes sont calculées pour diverses valeurs de ΔE_F allant du point de neutralité de charge jusqu’à mi-distance à la première singularité de van Hove. Droite : Comparaison avec les courbes expérimentales pour $V_g = 0, -10, -16, -20$ V (référence des tensions au point de neutralité de charge) correspondant à $\Delta E_F = 0, -20, -42, -46$ meV. Adapté de la référence [97].

et faible tension de polarisation s’exprime dans le formalisme de Landauer-Büttiker (voir Appendices de la thèse, ou la référence [25]) par :

$$G(\Delta E_F, \Phi) = G_0 \int dE T(E) \frac{\partial f}{\partial \mu}(E - \Delta E_F, \mu = 0)$$

$$f(E, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$$

où l’on a introduit la dérivée de la distribution de Fermi-Dirac $\frac{\partial f}{\partial \mu}$ responsable du mécanisme d’activation thermique. On représente sur la figure Fig.5.24-Gauche les courbes de magnéto-conductance obtenues pour des valeurs de ΔE_F décroissantes du point de neutralité de charge ($\Delta E_F = 0$ meV) jusqu’à mi-distance de la première singularité de van Hove ($\Delta E_F = -62$ meV avec $E_{SvH} \approx 118$ meV). Au point de neutralité de charge, la conductance chute corrélativement avec la formation d’un gap maximal à $\Phi = \frac{\Phi_0}{2}$ se refermant à $\Phi = \Phi_0$. La valeur de la conductance minimale expérimentale obtenue $G \approx 0.13G_0$ (Fig.5.23-Gauche) est probablement due à la contribution des tubes internes, non négligeable lorsque la contribution du tube externe est nulle. En s’éloignant progressivement du point de neutralité de charge (Fig.5.24-Gauche), la chute de conductance devient de plus en plus faible. Ceci peut être compris en remarquant que le décalage du niveau de Fermi est tel que ce dernier reste à l’intérieur du gap maximum, *c.a.d* dans une fenêtre en énergie $[-62 \text{ meV}, 62 \text{ meV}]$. Dans ce cas, il existe des valeurs du champ magnétique pour lesquelles on retrouve deux modes de conduction (Fig.5.8) ; les zones pour lesquelles ceci est réalisé étant d’autant plus larges que l’on se rapproche de l’ouverture maximum du gap ($\Phi = \frac{\Phi_0}{2}$). On représente Fig.5.24-Droite les courbes de magnéto-conductance expérimentales sur lesquelles se superposent les courbes théoriques obtenues à l’aide de la relation de Landauer-Büttiker en régime de bandes plates. Le seul degré de liberté (paramètre libre) uti-

lisé est le décalage du niveau de Fermi ΔE_F ajusté pour chaque tension de grille (la dépendance en champ de la magnéto-conductance dérivant de la structure de bandes variable sous champ). La conductance à bas champ est de plus ajustée pour coïncider avec la valeur expérimentale (la dépendance $G(V_g)$ dépend du type de désordre présent dans le tube expérimental non pris en compte dans notre description minimale). Nous remarquons que la description en terme de bandes plates est valide proche du point de neutralité de charge, mais s'éloigne progressivement de la courbe expérimentale lorsque l'on diminue la tension (et donc lorsque l'on déplace le niveau de Fermi). On attribue cela à la formation d'une barrière Shottky associée à l'apparition du gap sous champ (le métal devient semi-conducteur), *c.a.d* les bandes se courbent au niveau de l'interface métal-nanotube. On introduit de manière heuristique ces barrières dans la partie suivante.

5.5.3 Deuxième modélisation : barrière Shottky variable sous champ.

Dans la partie précédente, nous avons montré que la structure de bandes variable sous champ expliquait l'allure qualitative de la magnéto-conductance. Les courbes obtenues théoriquement lorsque le niveau de Fermi est situé au delà du point de neutralité de charge, s'éloignent cependant des courbes expérimentales de manière significative. Nous supposons l'existence de barrières Shottky à l'interface métal-nanotube, modulées par la tension de grille et l'intensité du champ magnétique, afin d'expliquer ces différences. Les détails de la dérivation de ce modèle se trouvent dans la thèse de Benjamin Lassagne [100]. On suppose l'existence de barrières Shottky définies par leur longueur de pénétration et leur hauteur, supposée égale à la moitié du gap ouvert sous champ et ne présentant pas de courbure de bande à l'interface (voir la référence [101]), *c.a.d* l'injection de charge se fait uniquement par activation thermique. Lorsqu'une tension de grille est appliquée, des barrières Schottky se forment à l'interface métal-nanotube (Fig.5.25-b,c) et le courant est injecté par effet tunnel. Un profil logarithmique de potentiel est supposé [102, 101, 103] et la transmission tunnel est approximée par sa valeur semi-classique (approximation WKB). A l'intérieur du tube (loin de la barrière de potentiel), le régime de conduction est supposé balistique et donne lieu à un régime Fabry-Pérot de réflexions multiples à travers la cavité. Les états résonants associés sont atténués par la température, dont l'effet est de brouiller la cohérence de phase des oscillations. Dans ce cas, on approxime la conductance Fabry-Pérot à travers les contacts et le système par $T_{tot}(E, \Phi) = \frac{T_{WKB}(E, \Phi)}{2 - T_{WKB}(E, \Phi)}$ [25] où $T_{WKB}(E, \Phi)$ est la transmission tunnel au contact métal-nanotube. Cette approximation permet de rendre compte des courbes de magnéto-conductance de manière satisfaisante (Fig.5.25-a,d) et fournit comme paramètre de fit une longueur de pénétration de la barrière en accord avec des calculs auto-cohérents plus sophistiqués [102, 101, 103]. Lorsque le niveau de Fermi est déplacé par rapport au point de neutralité de charge, la barrière Schottky sous champ devient plus fine et le régime de transport est dominé par les processus tunnel aux contacts.

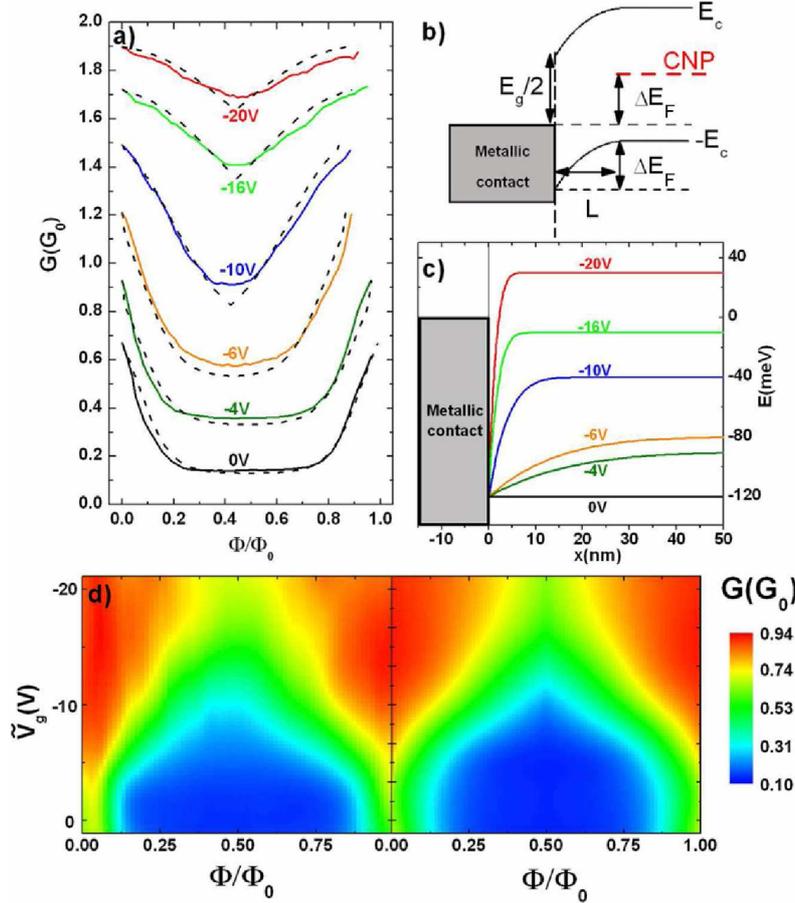


FIG. 5.25 – (a) Mêmes courbes expérimentales que pour la figure Fig.5.24-Droite où les courbes sont décalées l’une par rapport à l’autre de $0.2G_0$ pour plus de clarté. Les courbes en pointillés correspondent aux courbes théoriques obtenues en prenant en compte une courbure de bande à l’interface métal-nanotube. (b) Profils de la barrière Shottky à l’interface métal-nanotube avec les paramètres utilisés dans le modèle. (c) Profils de la barrière Shottky sous un champ magnétique $\Phi = \frac{\Phi_0}{2}$. (d) Figure bi-dimensionnelle de la magnéto-conductance $G(V_g, \Phi)$ expérimentale (gauche) et théorique (droite). Adapté de la référence [97].

5.5.4 Conclusion :

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié en détail l’influence d’un champ magnétique statique et uniforme sur les propriétés de transport des nanotubes de carbone métalliques. L’étude numérique des tubes métalliques dopés à l’azote, sous champ magnétique, nous a permis de révéler une compétition entre structure de bandes variable sous champ et interférences quantiques (collisions multiples sur le potentiel d’impuretés). Lorsque l’influence du désordre domine sur celle de la structure de bandes (régime de localisation forte), des propriétés de transport universelles sont retrouvées, propriétés ne dépendant que de la classe de symétrie du hamiltonien électronique. Lorsque les phénomènes de structure de bandes dominent sur celles liées à la présence du désordre (régime quasi-balistique), l’influence d’un champ magnétique appliqué est fortement anisotrope. La configuration de champ parallèle à l’axe du tube donne lieu à une oscillation Aharonov-Bohm de la

structure électronique, ouvrant périodiquement un gap au niveau de Fermi. En configuration de champ orthogonal à l'axe du tube, une bande d'énergie de Landau est créée, dont la signature est la divergence de la densité d'états locale en énergie. Ces deux phénomènes ont été révélés et interprétés expérimentalement au cours de cette étude.

Les nanotubes de carbone métalliques désordonnés, sous champ magnétique, présentent donc une grande richesse de régimes de transport. Nous n'avons fait qu'effleurer le sujet. Les calculs numériques que nous avons menés supposent implicitement que la cohérence de phase peut être maintenue lors de l'étude d'échelle de la conductance. Cette hypothèse doit être revue, pour prendre en compte une longueur de cohérence de phase finie, ainsi que le rôle des interactions électron-électron importantes dans un système de basse dimensionnalité. La richesse des régimes de transport obtenus alors n'en sera que plus importante.

Chapitre 6

Propriétés de Transport Inélastique dans les Nanotubes de Carbone : couplage électrons-phonons.

*A noir, E blanc, I rouge, U vert, O bleu : voyelles, Je dirai quelque
jour vos naissances latentes.*

Arthur Rimbaud.

6.1 Introduction : Instabilité de Peierls-Frölich et anomalie de Kohn.

L'effet des interactions en matière condensée dépend fortement de la dimensionnalité. Ainsi, pour les systèmes unidimensionnels, même si cette interaction est faible en valeur absolue par rapport au cas non perturbé (cristal), l'effet observable n'est pas perturbatif. Un cas simple, mis en lumière par R. Peierls[125], concerne l'instabilité de tout système métallique 1D de pas a vis à vis de toute perturbation de période $2a$ double de celle du réseau initial. L'argument développé par ce dernier (à température nulle) consiste à montrer que le système trouve un état d'énergie minimum (équilibre thermodynamique) en ouvrant un gap à $E_f = 0$. Afin de rendre cet argument plus précis, considérons une chaîne unidimensionnelle infinie de pas a . La première zone de Brillouin est l'intervalle $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$, et la relation de dispersion est donnée par :

$$E(k) = -2|t| \cos(ka)$$

où $t = -|t|$ est l'intégrale de saut entre sites plus proches voisins. Le niveau de demi-remplissage (niveau de Fermi) du système est donné par le vecteur d'onde de Fermi $\pm k_F = \pm \frac{\pi}{2a}$. Considérons une perturbation de période double $2a$ de celle du réseau initial. Cette perturbation possède alors une composante de Fourier $q = \frac{2\pi}{2a} = 2k_F$, couplant (à l'ordre un) les points k de la première zone de Brillouin distants de $q = 2k_F$. Pour des raisons géométriques, cette condition est réalisée exactement au niveau de Fermi où les points $(-k_F, k_F)$ sont couplés entre eux par la perturbation et

dégénérés en énergie ($E(-k_F) = E(k_F) = E_F = 0$). Au voisinage de ces deux points la théorie des perturbations d'ordre un peut être appliquée : un gap s'ouvre (levée de dégénérescence) à $E_F = 0$ de largeur $2V$, où V est l'intensité de la perturbation. Le remplissage électronique se fait sur la bande de valence, abaissant l'énergie globale du système électronique par rapport au cas métallique. Il n'est pas difficile de montrer (voir la référence [45]) que cette réduction globale d'énergie est proportionnelle à $-V^2 \ln(V)$ et diverge dans la limite $V \rightarrow 0$. Un système métallique unidimensionnel est donc instable vis à vis de toute perturbation de période double de celle du réseau initial. Cette remarque de Peierls est d'autant plus étonnante qu'elle correspond à une certaine réalité : ainsi, dans les systèmes quasi-unidimensionnels organiques (comme le polyacétylène), l'interaction électron-phonon (double de la période de la maille élémentaire) induit une instabilité du système métallique ainsi qu'un gel de la dynamique des vibrations du réseau (anomalie de Kohn [119] se traduisant par $\hbar\omega_0 \rightarrow 0$). L'énergie libre du système présente un maximum relatif pour le cas non dimérisé (instabilité de Peierls) et deux minimums dégénérés (séparés par une barrière de potentiel) correspondant à deux patrons de dimérisation (t_1, t_2) et (t_2, t_1) symétriques. L'état d'équilibre du système est alors un état semi-conducteur de gap $E_g \approx 1$ eV présentant un état fondamental doublement dégénéré [120]. Les excitations de ce système, décrites dans les articles fameux de Su, Schrieffer, et Heeger [104, 120] correspondent à des excitations collectives topologiques, de type excitons. Ces excitations se comportent comme des particules quantiques portant une charge et un spin, mais présentant la caractéristique inattendue qu'un exciton non chargé possède un spin $\frac{1}{2}$ et un exciton chargé de charge $\pm e$ possède un spin nul. Une telle excitation ne peut donc se ramener de manière adiabatique au modèle d'électron libre [122], où une particule élémentaire de charge $\pm e$ possède un spin $\frac{1}{2}$ (rupture du théorème adiabatique en faible dimension [121]). La limite thermodynamique de ce système à deux états fondamentaux dégénérés correspond donc à un état de symétrie brisée (ici la symétrie de parité) possédant toutes les caractéristiques d'une transition de phase quantique. Nous ne développerons pas l'intense littérature reliée à ce sujet mais faisons remarquer que le couplage électron-phonon optique joue un rôle clé dans le mécanisme de dimérisation, la construction d'un nouvel état fondamental plus favorable énergétiquement et de ses excitations (même si l'interprétation finale est indépendante du modèle utilisé). Ce rôle privilégié du couplage électron-phonon a été pour la première fois mis en lumière par Fröhlich [123], ainsi que son lien avec le gel de la dynamique du mode phonon considéré. L'idée est de considérer la transition de Peierls comme une transition de phase, caractérisée par une température critique T_c . Lorsque $T < T_c$, une condensation de Bose a lieu dans l'espace des modes phonons de vecteur d'onde q . Un état collectif de densité de charge électronique et de vibration du réseau de vecteur d'onde $|q| = 2k_F$ émerge, ouvrant un gap à $E_f = 0$. Le mode phonon optique $|q| = 2k_F$ est extrait du continuum, *c.a.d* ne peut être traité perturbativement, alors que le continuum des modes de vecteur d'onde $|q| \neq 2k_F$ est traité de manière perturbative (renormalisation des paramètres du hamiltonien). Lorsque $T \geq T_c$, la dynamique du mode phonon *LO* de vecteur d'onde $|q| = 2k_F$ n'est pas gelée, mais simplement réduite (anomalie de Kohn), un tel phénomène étant conditionné par une interaction électron-phonon assez forte, ou une énergie du mode $\hbar\omega_0$ assez faible. Les états peuplés thermiquement réduisent alors progressivement le

gap. La dynamique couplée du système électronique et du champ de phonon se traduit donc par une transition de phase, correspondant au passage d'un réseau de pas a à un réseau de pas double $2a$. De manière intéressante, Fröhlich montre que l'état collectif créé présente certains aspects d'un état supraconducteur[123], comme par exemple un mouvement collectif de charge correspondant à un courant non dissipatif(super-courant).

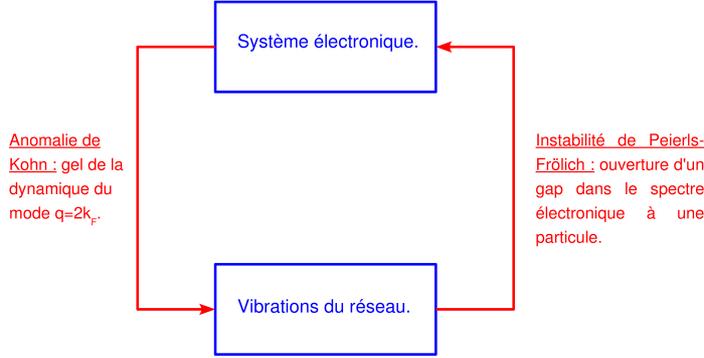


FIG. 6.1 – Connection entre instabilité de Peierls-Fröhlich et anomalie de Kohn en dimension un.

Le lien entre instabilité de Peierls-Fröhlich(instabilité à $|q| = 2k_F$ avec ouverture d'un gap dans le spectre électronique à une particule) et l'anomalie de Kohn(ralentissement de la dynamique du mode phonon LO aboutissant au gel de ce dernier $\hbar\omega_0 \rightarrow 0$), est analysé dans la référence [124]. Ce lien est illustré sur la figure Fig.6.1. L'instabilité de Peierls-Fröhlich est vue comme une transition de phase(phénomène critique) où la symétrie du réseau passe de a à $2a$ et dont les deux paramètres d'ordre sont la densité de charge électronique et la distortion du réseau. Les fluctuations quantiques de ce dernier paramètre sont diminuées à l'approche de T_c , engendrant un ralentissement du mode phonon LO à $|q| = 2k_F$ (anomalie de Kohn), aboutissant finalement au gel de cette dynamique à $T = T_c$ ($\hbar\omega_0 \rightarrow 0$). L'anomalie de Kohn peut donc être vue comme un précurseur de la transition de Peierls-Fröhlich, transition dont l'aboutissement est la sélection d'un mécanisme collectif entre densité de charge électronique et mode phonon LO à $|q| = 2k_F$ [124]. Cet argument est rendu plus précis en étudiant le comportement de la susceptibilité linéaire $\xi(q, \beta)$ lorsque la température devient nulle, *c.a.d* $\beta = \frac{1}{kT} \rightarrow +\infty$. Le facteur de susceptibilité est obtenu à la limite thermodynamique lorsque l'interaction électron-phonon α_{e-ph} devient faible. Cependant cette limite thermodynamique est pathologique. Les deux limites $\lim_{\alpha_{e-ph} \rightarrow 0} \lim_{L \rightarrow +\infty} \neq \lim_{L \rightarrow +\infty} \lim_{\alpha_{e-ph} \rightarrow 0}$ ne commutent pas (absence de convergence uniforme). Ceci se traduit par une rupture de l'approximation adiabatique(excluant d'emblée tout traitement de type champ moyen) en dimension un, ainsi que par l'existence d'une singularité dans le facteur de susceptibilité. Ainsi, $\xi(q, \beta)$ converge dans la limite $\beta \rightarrow +\infty$ pour tout $|q| \neq 2k_F$, mais diverge si $|q| = 2k_F$ [124]. Si le problème de recherche de l'équilibre thermodynamique du système électron-phonon est soluble analytiquement, celui de sa dynamique est beaucoup plus compliqué. Pour $T > T_c$, cette dynamique couplée fait intervenir une hiérarchie infinie d'équations couplées. Pour $T = T_c$, il existe une infinité de constantes d'intégration rendant le problème intégrable, et exprimant le gel de la dynamique du mode

phonon LO considéré[124]. Pour $T < T_c$, une transition de phase structurale a lieu, rendant l'état fondamental instable et créant un gap dans le spectre électronique à une particule. Pour $T \geq T_c$, cette instabilité ne peut exister que si le couplage électron-phonon α_{e-ph} est assez grand et le mode phonon $\hbar\omega_0$ assez faible.

Nous nous appuyons par la suite sur ce mécanisme de Peierls-Fröhlich pour étudier les propriétés de transport inélastique des nanotubes de carbone métalliques. La différence essentielle avec le système précédent est qu'un nanotube de carbone est un système quasi-unidimensionnel, *c.a.d* possède plusieurs sous-bandes électroniques ainsi que vibrationnelles. Cependant, au voisinage du point de neutralité de charge, le système est unidimensionnel (sous-bandes de plus haute énergie non accessibles), ce qui rend la question de la transition de Peierls pertinente. Plusieurs études ont été menées, assignant une température critique faible pour les tubes de grand rayon[126] (effet de courbure négligeable). Les nanotubes de carbone métalliques sont donc bien métalliques à température ambiante[127]. Cependant, une trace du mécanisme de Peierls-Fröhlich survit à $T > T_c$, se traduisant par une forte anomalie de Kohn pour les modes optiques de haute symétrie[128, 129] (dynamique du mode ralentie mais pas gelée). L'hypothèse fondamentale que nous faisons est que le mécanisme de Peierls-Fröhlich sélectionne les modes optiques de haute symétrie (ceux de période telle qu'ils peuvent coupler des points k de la surface de Fermi). Cependant, la dynamique de ses modes n'étant pas gelée mais seulement ralentie, cette sélection ne peut être activée que lorsque une tension de polarisation est appliquée au système et que le mode phonon considéré tombe dans l'espace des phases disponible pour induire des transitions inélastiques, *c.a.d* $eV \geq \hbar\omega_0$. L'effet de ce mécanisme collectif ne se fera donc sentir que lorsque le système sera placé hors équilibre[106]. Par la suite nous traiterons l'interaction électron-phonon de manière non perturbative pour les modes phonons optiques de haute symétrie (mode LO centre de zone et mode LO bord de zone KA'_1), les autres modes accessibles étant supposés perturbatifs. Nous traiterons la dynamique exacte du système électronique couplé aux modes phonons de haute symétrie (extraits du continuum dans l'esprit du mécanisme de condensation de Fröhlich). Le calcul des paramètres du hamiltonien effectif utilisé est un problème plus compliqué que nous n'aborderons pas (nous considérons le mécanisme de sélection effectif et ne cherchons pas à résoudre la dynamique de la transition).

6.2 Décomposition en modes et couplage électron-phonon :

On s'intéresse dans cette partie aux caractéristiques du couplage électron-phonon dans les nanotubes de carbone métalliques, lorsque l'on considère les modes phonons optiques de haute symétrie (modes LO centre de zone et KA'_1 dont les caractéristiques sont analysées dans les références [107, 108]). On dérive le hamiltonien d'interaction électron-phonon (voir la référence [104]) puis développons la décomposition en modes dans l'espace de Fock de ce dernier, pour le cas des nanotubes zigzag métalliques (réalisée pour la première fois dans la référence [105]), puis pour le cas des nanotubes armchair (voir

référence [106]) lorsque le mode phonon considéré est un mode phonon optique de haute symétrie. Un argument de symétrie est donné pour généraliser l'étude au cas des nanotubes métalliques chiraux.

6.2.1 Hamiltonien d'interaction Su-Schrieffer-Heeger :

On considère un réseau de dimension d caractérisé par les vecteurs du réseau direct $\vec{R} = \sum_{i=1}^d n_i \vec{a}_i$ et N_{at} atomes par cellule unité. On choisit d'indexer les atomes à l'intérieur d'une maille par l'indice atomique $\alpha = 1, \dots, N_{at}$. Le hamiltonien de couplage électron-phonon Su-Schrieffer-Heeger[104] est obtenu au premier ordre dans la modulation de longueur de liaison C-C connectant chaque couple d'atomes plus proches voisins $\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle$, à l'aide de la constante de couplage(caractéristique du matériau) $\gamma_1 = \frac{dt_{CC}}{dr_{CC}}$:

$$\gamma_{\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle} = \gamma_0 + \gamma_1 \hat{\delta}_{\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle} \cdot [\vec{Q}_{\vec{R}'\alpha'} - \vec{Q}_{\vec{R}\alpha}]$$

où $\hat{\delta}_{\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle}$ est le vecteur unité connectant les sites plus proches voisins $\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle$ entre eux, et l'opérateur déplacement $\vec{Q}_{\vec{R}\alpha}$ est obtenu après seconde quantification des modes propres de vibration du réseau :

$$\begin{aligned} \vec{Q}_{\vec{R}\alpha} &= \sum_{\vec{q}, r} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_\alpha \omega_{\vec{q}}^{(r)}}} e_{\alpha\vec{q}}^{(r)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \{b_{\vec{q}}^{(r)} + b_{-\vec{q}}^{(r)\dagger}\} \\ [b_{\vec{q}}^{(r)}, b_{\vec{q}'}^{(r)\dagger}] &= \delta_{r,r'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \end{aligned}$$

L'opérateur $b_{\vec{q}}^{(r)\dagger}(b_{\vec{q}}^{(r)})$ crée(annihile) un phonon dans le mode (r) avec un vecteur d'onde \vec{q} , une énergie donnée par la relation de dispersion $\omega_{\vec{q}}^{(r)} = \omega_{-\vec{q}}^{(r)} \in \mathbb{R}^+$ et un vecteur de polarisation $e_{\alpha\vec{q}}^{(r)}$. La masse d'un atome situé sur le site α est notée M_α et N est le nombre total de cellules unités dans le cristal(conditions aux limites de Born-von-Karman). L'interaction électron-phonon s'écrit alors :

$$\begin{aligned} H_{e-ph} &= \sum_{\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle} \sum_{\vec{q}, r} \gamma_1 \sqrt{\frac{\hbar}{2N\omega_{\vec{q}}^{(r)}}} \hat{\delta}_{\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle} \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{M_{\alpha'}}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}'} e_{\alpha'\vec{q}}^{(r)} - \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} e_{\alpha\vec{q}}^{(r)} \right] \\ &\cdot c_{\vec{R}\alpha}^\dagger c_{\vec{R}'\alpha'} \{b_{\vec{q}}^{(r)} + b_{-\vec{q}}^{(r)\dagger}\} + \text{hc} \\ \{c_{\vec{R}\alpha}, c_{\vec{R}'\alpha'}^\dagger\} &= \delta_{\alpha, \alpha'} \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \end{aligned}$$

où $c_{\vec{R}\alpha}^\dagger (c_{\vec{R}\alpha})$ crée(annihile) un électron localisé sur l'orbitale p_z du site atomique $\vec{R}\alpha$. Dans le cas où tous les atomes ont la même masse $M_\alpha = M$; $\forall \alpha \in [1, N_{at}]$, on obtient :

$$\begin{aligned} H_{e-ph} &= \sum_{\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle} \sum_{\vec{q}, r} \gamma_{\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle}^{\vec{q}(r)} c_{\vec{R}\alpha}^\dagger c_{\vec{R}'\alpha'} \{b_{\vec{q}}^{(r)} + b_{-\vec{q}}^{(r)\dagger}\} + \text{hc} \\ \gamma_{\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle}^{\vec{q}(r)} &= \gamma_1 \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{\vec{q}}^{(r)}}} \hat{\delta}_{\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle} \cdot [e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}'} e_{\alpha'\vec{q}}^{(r)} - e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} e_{\alpha\vec{q}}^{(r)}] \end{aligned}$$

où $\gamma_{\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle}^{\vec{q}(r)}$ est la constante de couplage électron-phonon entre deux sites plus proches voisins $\langle \vec{R}\alpha, \vec{R}'\alpha' \rangle$ et un mode phonon (r) de vecteur d'onde \vec{q} (on retrouve l'expression dérivée dans la référence [109]). Pour les modes phonons optiques LO centre de zone, le vecteur d'onde est nul ($q = 0$), et on obtient à l'aide d'une notation allégée (appropriée pour les systèmes quasi-unidimensionnels, où l'on sous-entend l'indice de sous-bande) :

$$H_{e-ph}^{(LO)} = \sum_{\langle i,j \rangle} \gamma_{\langle i,j \rangle}^{q=0,(LO)} c_i^\dagger c_j \{ b_{q=0}^{(LO)} + b_{q=0}^{(LO)\dagger} \} + \text{hc}$$

$$\gamma_{\langle i,j \rangle}^{q=0,(LO)} = \gamma_1 \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{q=0}^{(LO)}}} \hat{\delta}_{\langle i,j \rangle} \cdot [e_{j,q=0}^{-(LO)} - e_{i,q=0}^{-(LO)}]$$

Dans le cas des modes phonons optiques bord de zone KA'_1 ($q \neq 0$), on doit considérer les deux vecteurs d'ondes $q = \pm K$ traduisant la condition de réalité de la matrice dynamique :

$$H_{e-ph}^{(A'_1)} = \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{q=\pm K} \gamma_{\langle i,j \rangle}^{q,(A'_1)} c_i^\dagger c_j \{ b_q^{(A'_1)} + b_{-q}^{(A'_1)\dagger} \} + \text{hc}$$

$$\gamma_{\langle i,j \rangle}^{q,(A'_1)} = \gamma_1 \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_K^{(A'_1)}}} \hat{\delta}_{\langle i,j \rangle} \cdot [e^{iqx_j} e_{j,q}^{(A'_1)} - e^{iqx_i} e_{i,q}^{(A'_1)}]$$

Les éléments de matrices de couplage électron-phonon, possèdent une propriété de symétrie associée au fait que $e_{i,q}^{(r)*} = e_{i,-q}^{(r)}$:

$$\gamma_{\langle j,i \rangle}^{q,(r)*} = \gamma_{\langle i,j \rangle}^{-q,(r)}$$

Le hamiltonien se décompose alors en deux parties :

$$H_{e-ph}^{(r)} = \sum_{q>0} \{ H_{e-ph}^{(r),q} + H_{e-ph}^{(r),-q} \} + H_{e-ph}^{(r),q=0}$$

$$H_{e-ph}^{(r),q} = \sum_{\langle i,j \rangle} \{ c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i \} \{ \gamma_{\langle i,j \rangle}^{q,(r)} b_q^{(r)} + \gamma_{\langle i,j \rangle}^{-q,(r)} b_q^{(r)\dagger} \}$$

où chaque hamiltonien $H_{e-ph}^{(r),q}$ prend en compte uniquement un échange de vecteur d'onde q avec un signe donné. Par la suite nous nous restreindrons à un hamiltonien effectif pour les modes KA'_1 de la même forme que le hamiltonien pour les modes LO centre de zone :

$$H_{e-ph}^{(r),KA'_1} = \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j \gamma_{\langle i,j \rangle}^{KA'_1,(r)} \{ b_K^{(A'_1)r} + b_K^{(A'_1)\dagger} \} \quad (6.1)$$

Ce hamiltonien effectif conserve les propriétés de symétrie du hamiltonien exact et utilise des éléments de matrice réels pour le couplage électron-phonon. Cette approximation sera remplacée par la suite dans le contexte de l'instabilité de Peierls-Frölich, servant à justifier *a posteriori* son emploi.

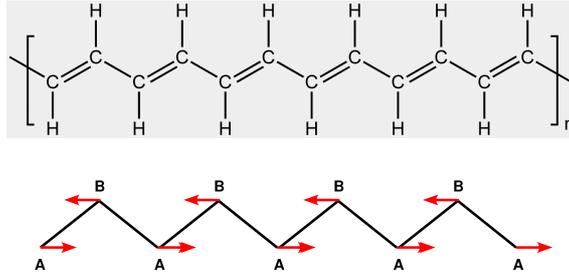


FIG. 6.2 – Haut : Structure chimique du polyacétylène. Bas : Mode phonon optique LO centre zone($q = 0$) pour le polyacétylène. Les polarisations du modes sont représentées à l'aide des flèches rouges.

6.2.2 Un exemple instructif : la chaîne unidimensionnelle.

Afin de préciser la forme du hamiltonien utilisé, nous allons nous intéresser plus en détail à un cas concret. Nous construisons un modèle simple de chaîne unidimensionnelle couplée à un mode phonon optique LO centre de zone(voir la référence[111]). On peut penser à une équivalence avec la physique de la transition de Peierls se développant dans le polyacétylène(voir la structure chimique de ce matériau obtenue Fig.6.2-Haut par la répétition d'un monomère d'éthylène). Cependant, dans ce dernier cas, la transition de Peierls, effective à température ambiante, gèle la dynamique du mode phonon optique responsable de cette dernière et crée un gap de ≈ 1 eV dans le spectre électronique. Notre modèle simple prenant en compte la dynamique du mode phonon optique centre de zone n'est donc pas physique(ce mode est gelé dans le polyacétylène). Ce dernier a cependant l'avantage de pouvoir s'étendre au cas des nanotubes de carbone métalliques(grâce à la décomposition en modes) et de fournir la clef à l'interprétation des propriétés de transport inélastique(voir partie suivante). Le hamiltonien total de notre chaîne unidimensionnelle s'écrit donc dans l'espace total $\{\text{électrons}\} \otimes \{\text{phonons}\}$:

$$\begin{aligned}
 H &= -t_{CC} \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j + hc + \hbar\omega_0 b^\dagger b + \sum_{\langle i,j \rangle} \gamma_{ij}^{e-ph} c_i^\dagger c_j (b + b^\dagger) + hc \\
 \gamma_{ij}^{e-ph} &= \alpha Q_0 \hat{\delta}_{ij} \cdot \{\vec{e}_j - \vec{e}_i\} \\
 Q_0 &= \sqrt{\frac{\hbar}{2MN_{at}\omega_0}}
 \end{aligned}$$

La géométrie de la liaison(voir Fig.6.2-Bas) donne deux types de constantes de couplage : la constante de couplage intramaille entre un atome A et un atome B, notée γ_A et la constante de couplage intermaille entre un atome A(B) et un atome B(A) de la maille voisine, , notée γ_B . On trouve alors pour les polarisations correspondant à la figure Fig.6.2-Bas :

$$\begin{aligned}
 \gamma_A &= -\gamma_B = \gamma_0 \\
 \gamma_0 &= \alpha Q_0 \sqrt{3}
 \end{aligned}$$

Si l'on ne considère que le hamiltonien électronique, le système est métallique, *c.a.d* le système est analogue à une chaîne unidimensionnelle à un atome par

maille. En présence d'interaction électron-phonon, la dynamique de l'interaction va créer un patron de dimérisation dans l'espace de Fock {électrons} \otimes {phonons} par le biais des constantes de couplage $\gamma_{A(B)}$. Contrairement à l'approche de Su-Schrieffer-Heeger[104](pour laquelle la dynamique du mode phonon est gelée), nous ne nous plaçons pas dans l'approximation adiabatique et cherchons à résoudre la dynamique du hamiltonien total(la pertinence de cette approche est justifiée dans la partie suivante). L'espace de Hilbert total s'écrit comme le produit tensoriel de l'espace de Hilbert électronique avec l'espace de Hilbert du mode phonon considéré :

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \mathcal{E}_{e^-} \otimes \mathcal{E}_{ph} \\ \mathcal{E}_{e^-} &= \{0e^-\} \oplus \{1e^-\} \oplus \cdots \oplus \{Ne^-\} \oplus \cdots \\ \mathcal{E}_{ph} &= \{0ph\} \oplus \{1ph\} \oplus \cdots \oplus \{Nph\} \oplus \cdots\end{aligned}$$

Il est difficile d'étudier analytiquement ou numériquement un tel hamiltonien à N particules. On introduit donc une simplification du problème, en projetant l'espace de Hilbert total sur un sous-espace à une particule(un électron) de dimension supérieure(une telle approche est développée dans la référence [110]) :

$$\tilde{\mathcal{E}} = (\{0e^-\} \oplus \{1e^-\}) \otimes \mathcal{E}_{ph}$$

Cette projection est non perturbative en l'interaction électron-phonon mais néglige les corrélations électroniques(présentes pour $N \geq 2$) issues de l'interaction électron-électron et du principe de Pauli(une manière de réintroduire le principe de Pauli sera développée par la suite). Ce sous-espace est généré par une base de vecteurs kets :

$$|i; n\rangle = c_i^\dagger \frac{(b^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle$$

Il n'est pas difficile de montrer que la restriction du hamiltonien total sur ce sous-espace a pour éléments de matrices :

$$\begin{aligned}\tilde{H} &= \langle j; m | H | i; n \rangle \\ &= -t_{CC} \delta_{\langle i, j \rangle} \delta_{nm} + n\hbar\omega_0 \delta_{ij} \delta_{nm} + \gamma_{ij}^{e-ph} \delta_{\langle i, j \rangle} \{ \sqrt{n} \delta_{m, n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m, n+1} \}\end{aligned}$$

En général, les états propres de ce hamiltonien ne sont pas des états produit tensoriel mais des états intriqués électron-phonon de type états polaroniques[112]. Un tel hamiltonien admet une représentation graphique élégante(voir la figure Fig.6.3 et la référence [110]) où la chaîne unidimensionnelle est contactée à deux électrodes avec un couplage électron-phonon branché uniquement dans le système contacté. Les constantes de couplage $\gamma_{A(B)}$ en rouge(bleu) sur le schéma créent un patron de dimérisation dans ce sous-espace. On remarque de plus que les processus d'absorption(émission) de phonon s'accompagnent d'une constante d'interaction électron-phonon effective renormalisée par un terme de population $\sqrt{n+1}(\sqrt{n})$ à l'origine du mécanisme d'émission stimulée.

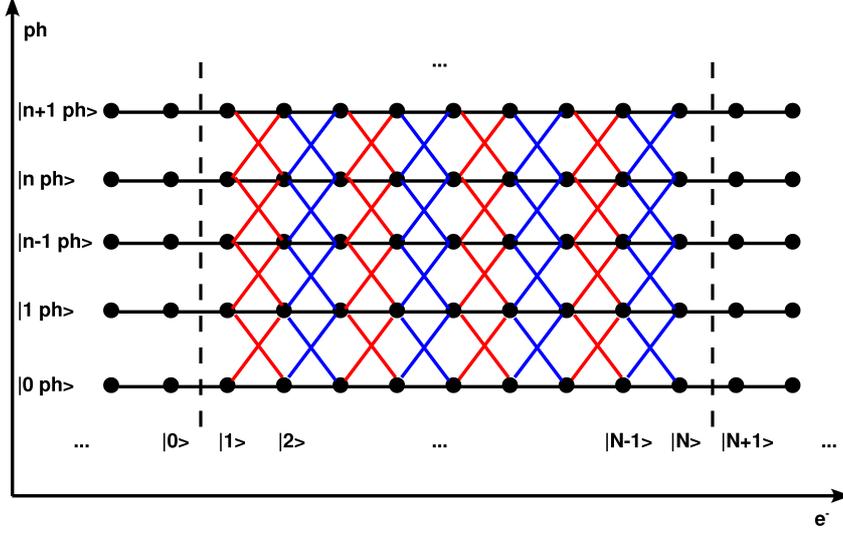


FIG. 6.3 – Illustration du hamiltonien $\tilde{H} = \langle j; m|H|i; n \rangle$ pour la chaîne unidimensionnelle où l’interaction électron-phonon est branchée dans le système contacté. La constante de couplage $\gamma_{A(B)}$ est représentée en rouge(bleu) sur le schéma. On sous-entend dans la représentation graphique le terme multiplicatif $\sqrt{n+1}(\sqrt{n})$ associé à l’absorption(émission) de phonon.

6.2.3 Cas des nanotubes de carbone métalliques : matrices de couleur.

Nous allons généraliser l’étude précédente à l’influence des modes phonons optiques de haute symétrie au sein des nanotubes de carbone métalliques. Pour ce faire, nous allons introduire la notion de “réseau coloré”. Un mode phonon (r) donné est caractérisé par une période spatiale et un jeu de constantes de couplage $\gamma_{ij}^{(r),e-ph} = \alpha Q_0 \hat{\delta}_{ij} \cdot (\vec{e}_j - \vec{e}_i)$ que nous appellerons “couleurs”. Le hamiltonien d’interaction électron-phonon peut être construit à partir des éléments de matrice couplant le sous-espace à 0 phonon au sous-espace à 1 phonon, car les couplages faisant intervenir des sous-espaces à $n \geq 2$ phonons sont obtenus en renormalisant les couleurs par un terme multiplicatif $\sqrt{n+1}(\sqrt{n})$ associé à la création ou destruction d’un phonon. Nous nommerons “réseau coloré” la restriction du hamiltonien $\langle 1ph|H_{e-ph}|0ph \rangle$ permettant de générer le hamiltonien d’interaction total. Dans le cas d’un nanotube achiral, on obtient deux types de “matrices de couleur” associées au réseau coloré : des matrices intra-couches couplant les sites atomiques d’une couche avec 0 phonon aux sites atomiques de la même couche avec 1 phonon, et les matrices inter-couches couplant les sites atomiques d’une couche avec 0 phonon aux sites atomiques de la couche voisine avec 1 phonon. Dans les parties qui suivent, nous allons considérer le cas des nanotubes achiraux métalliques couplés aux modes phonon optiques de haute symétrie (le cas des tubes métalliques chiraux sera développé dans une autre partie). Nous construirons dans chaque cas le jeu primitif de couleurs et matrices colorées et rechercherons une transformation unitaire dans l’espace de Fock réalisant une décomposition en modes généralisée, permettant de simplifier et d’interpréter le problème de transport inélastique à haute tension de polarisation.

Modes phonons optiques de haute symétrie :

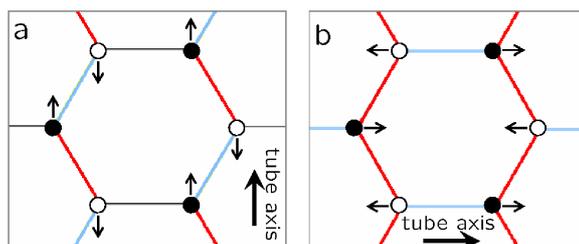


FIG. 6.4 – Modes phonons optiques de haute symétrie pour le graphène (avant repliement de zone). Les flèches représentent les déplacements atomiques (polarisations) associés au mode de vibration considéré. Les couleurs représentent les constantes de couplage électron-phonon et génèrent le réseau coloré $\langle 1ph | H_{e-ph} | 0ph \rangle$. Gauche : Mode longitudinal optique centre zone pour les nanotubes armchair. Droite : Même mode pour les nanotubes métalliques zigzag. Adapté de la référence [106].

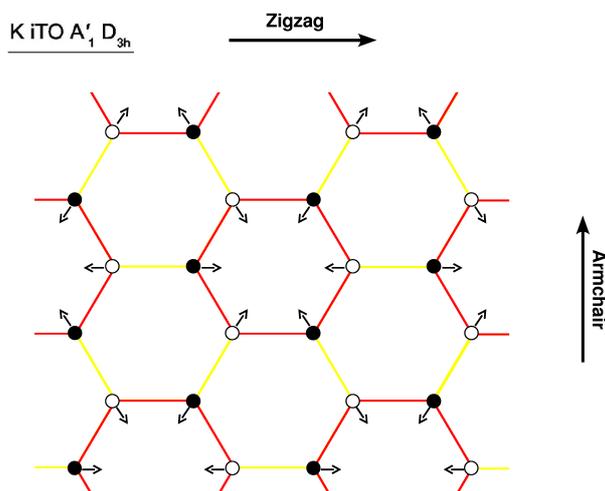


FIG. 6.5 – Modes phonons optiques de haute symétrie pour le graphène (avant repliement de zone). Les flèches représentent les déplacements atomiques (polarisations) associés au mode de vibration considéré. Les couleurs représentent les constantes de couplage électron-phonon et génèrent le réseau coloré $\langle 1ph | H_{e-ph} | 0ph \rangle$. Mode optique bord de zone KA'_1 pour un nanotube métallique de chiralité quelconque. Adapté de la référence [106].

On représente sur la figure Fig.6.4 les déplacements atomiques (polarisations) associés aux modes phonons optiques longitudinaux (LO) centre de zone ($q = 0$) obtenus pour un nanotube armchair (gauche) et zigzag (droite). On représente le mode du graphène donnant lieu après repliement de zone au mode du nanotube correspondant. On remarque que le mode longitudinal du tube armchair est transverse pour le tube zigzag (raison géométrique lors de l'opération de repliement de zone). On représente de même sur la figure Fig.6.5 le mode optique bord de zone KA'_1 du graphène donnant lieu au mode correspondant pour un nanotube métallique de chiralité quelconque. Ces modes phonons optiques sont des modes de haute symétrie donnant lieu à une période de couplage électron-phonon commensurée avec le réseau initial électronique. Les effets seront donc importants et non perturbatifs sur le transport. Nous

développons par la suite une forme plus explicite du réseau coloré associé à chaque cas, basée sur la décomposition en modes (voir partie correspondante de la thèse).

Cas des nanotubes zigzag métalliques : mode longitudinal centre de zone

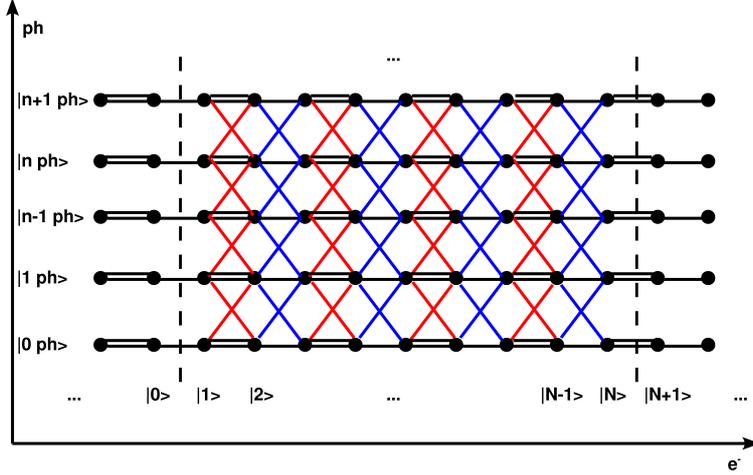


FIG. 6.6 – Illustration du hamiltonien $\tilde{H} = \langle j; m | H | i; n \rangle$ pour un nanotube zigzag métallique ($n = 3p, 0$) où l'interaction électron-phonon avec un mode phonon optique LO centre de zone est branchée dans le système contacté, après décomposition en modes. On représente le mode $q \in [0, n - 1]$: la constante de couplage rouge vaut $2 \cos(q\frac{\pi}{n})\gamma_A$ et la bleue γ_B . On sous-entend dans la représentation graphique le terme multiplicatif $\sqrt{n+1}(\sqrt{n})$ associé à l'absorption(émission) de phonon.

On considère le cas d'un nanotube métallique zigzag ($n = 3p, 0$) couplé à un mode phonon optique centre de zone LO (voir la figure Fig.6.4-Droite ainsi que la référence [105]). On obtient un jeu de deux couleurs $\{\gamma_A, \gamma_B\}$ représentées respectivement en rouge et bleu sur le schéma Fig.6.4-Droite :

$$\begin{aligned}\gamma_A &= -\frac{1}{2}\gamma_B = -\gamma_0 \\ \gamma_0 &= \alpha Q_0\end{aligned}$$

où la constante de couplage pour le graphène est estimée à $\alpha \approx 7\text{eV}/\text{\AA}$ (voir la référence [113]) et $Q_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_0}}$. Ce jeu de couleurs génère par la suite un jeu de matrices de couleur intra-couches $\{sH_1, sH_2, sH_3, sH_4\}$ et inter-couches $\{sC_1, sC_2, sC_3, sC_4\}$ vérifiant :

$$\begin{aligned}sH_1 &= sH_2 = sH_3 = sH_4 = 0\mathbb{I} \\ sC_1 &= sC_3^t = \gamma_A C_1 \\ sC_2 &= sC_4 = \gamma_B C_2\end{aligned}$$

où $\{C_1, C_2\}$ sont les matrices de couplage inter-couches de l'espace électronique, *c.a.d* correspondant aux éléments de matrice de la restriction du hamiltonien $\langle 0\text{ph} | H_e | 0\text{ph} \rangle$ (voir partie sur la décomposition en modes de la thèse). Le

réseau coloré produit est donc de même période que le réseau initial. Par conséquent, l'interaction électron-phonon ne mélange pas les sous-bandes entre elles, *c.a.d* donne lieu uniquement à des processus intra-bandes. La décomposition en modes est alors triviale dans l'espace de Fock $\tilde{\mathcal{E}} = (\{0e^-\} \oplus \{1e^-\}) \otimes \mathcal{E}_{ph}$. L'interaction électron-phonon laissant invariants les sous-espaces associés aux modes $q \in [[0, n-1]]$, on trouve alors les notations utilisées dans la partie de la thèse consacrée à la décomposition en modes :

$$\begin{aligned} s\tilde{C}_1 &= s\tilde{C}_3^* = \gamma_A \tilde{C}_1 \\ s\tilde{C}_2 &= s\tilde{C}_4 = \gamma_B \tilde{C}_2 \end{aligned}$$

On représente sur la figure Fig.6.6 un mode $q \in [[0, n-1]]$, lorsque le couplage électron-phonon est branché dans le système. La constante de couplage rouge vaut $2 \cos(q\frac{\pi}{n})\gamma_A$ et la bleue γ_B . Dans le cas des deux modes métalliques $\{q = \frac{n}{3}, \frac{2n}{3}\}$, on retrouve le cas de la chaîne unidimensionnelle développé dans la partie précédente, avec un patron de dimérisation dont les constantes de couleur sont différentes.

Cas des nanotubes armchairs : mode longitudinal centre de zone

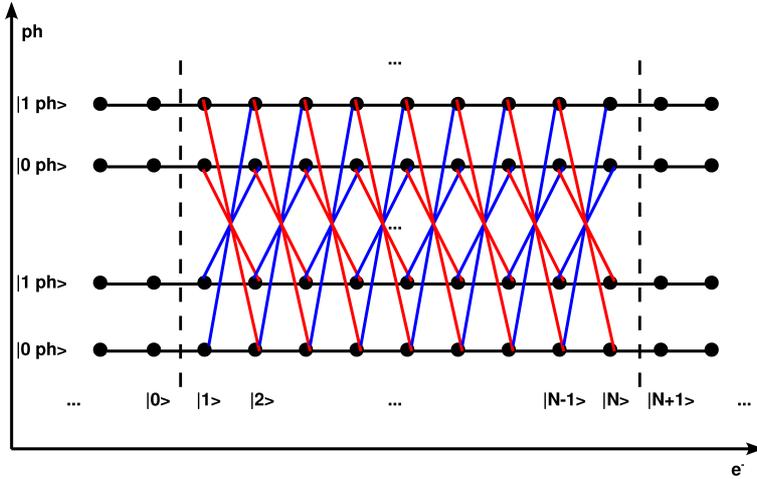


FIG. 6.7 – Illustration du hamiltonien $\tilde{H} = \langle j;0|H|i;1\rangle$ pour un nanotube armchair (n,n) où l'interaction électron-phonon avec un mode phonon optique LO centre de zone est branchée dans le système contacté, après décomposition en modes. On représente les modes métalliques $\{q = 0, n\}$: la constante de couplage rouge vaut γ_A et la bleue γ_B . Les termes correspondants à un nombre de phonons $n \geq 2$ ne sont pas représentés pour ne pas surcharger le dessin.

On considère le cas d'un nanotube armchair (n,n) couplé à un mode phonon optique centre de zone LO (voir la figure Fig.6.4-Gauche ainsi que la référence [106]). On obtient un jeu de deux couleurs $\{\gamma_A, \gamma_B\}$ représentées respectivement en rouge et bleu sur le schéma Fig.6.4-Gauche :

$$\begin{aligned} \gamma_A &= -\gamma_B = -\gamma_0 \sqrt{3} \\ \gamma_0 &= \alpha Q_0 \end{aligned}$$

On remarque de plus que les polarisations associées à la liaison connectant deux atomes d'une même couche sont orthogonales à la direction de la dite liaison. Le couplage électron-phonon en résultant sera donc nul à l'ordre 1 (couleur noire sur la figure Fig.6.4-Gauche). Les matrices de couleur intra-couches $\{sH_1, sH_2\}$ correspondantes sont donc toutes nulles et le couplage, comme dans le cas précédent est purement inter-couches. On introduit la matrice Γ définie comme :

$$\begin{aligned} [\Gamma]_{ij} &= \gamma_i \delta_{ij} \\ \gamma_{2p} &= \gamma_A; \forall p \in [0, n-1] \\ \gamma_{2p+1} &= \gamma_B; \forall p \in [0, n-1] \end{aligned}$$

Les matrices de couleur inter-couches $\{sC_1, sC_2\}$ s'expriment alors simplement en fonction de cette matrice et des matrices inter-couches $\{C_1, C_2\}$ intervenant dans l'espace électronique (voir la partie de la thèse concernant la décomposition en modes) :

$$\begin{aligned} sC_1 &= C_1 \Gamma \\ sC_2 &= C_2 \Gamma \end{aligned}$$

Contrairement au cas précédent, le couplage électron-phonon va mélanger les modes et induire des transitions inter-bandes. La décomposition en modes dans l'espace de Fock $\tilde{\mathcal{E}} = (\{0e^-\} \oplus \{1e^-\}) \otimes \mathcal{E}_{ph}$ revient alors à calculer la transformée des matrices précédentes par la transformation unitaire P (matrice de passage dans l'espace irréductible des modes électroniques) :

$$\begin{aligned} s\tilde{C}_1 &= \tilde{C}_1 \tilde{\Gamma} \\ s\tilde{C}_2 &= \tilde{C}_2 \tilde{\Gamma} = \tilde{C}_1^* \tilde{\Gamma} \end{aligned}$$

En définitive, il est suffisant de calculer la transformée $\tilde{\Gamma}$. Nous allons développer ce calcul en détail (les éléments de matrice nuls rencontrés sont une signature de la symétrie du mode phonon codée dans le jeu des couleurs). La décomposition en modes est donc un outil permettant de dériver les propriétés de symétrie essentielles des observables de manière explicite sans employer la théorie des groupes (la dérivation des modes vibrationnels adaptés aux symétries du nanotube est effectuée dans la référence [6]). Par définition :

$$\begin{aligned} [\Gamma]_{kl} &= \sum_{m=0}^{2n-1} \gamma_m [\hat{x}_k]_m^* [\hat{x}_l]_m \\ &= \gamma_A \sum_{p=0}^{n-1} [\hat{x}_k]_{2p}^* [\hat{x}_l]_{2p} + \gamma_B \sum_{p=0}^{n-1} [\hat{x}_k]_{2p+1}^* [\hat{x}_l]_{2p+1} \end{aligned}$$

Ce qui, compte tenu des préliminaires (voir les préliminaires algébriques I, II et III développés plus loin) se simplifie, $\forall k \in [0, n-1]$ comme :

$$[\Gamma]_{kl} = \frac{\gamma_A}{2} \{\delta_{lk} + \delta_{l, k+n}\} + \frac{\gamma_B}{2} \{\delta_{lk} - \delta_{l, k+n}\}$$

Sachant que $\gamma_A = -\gamma_B$, on obtient $\forall k \in [[0, n-1]]$:

$$\begin{aligned} [\Gamma_{k,l}] &= \gamma_A \delta_{l,k+n} \\ [\Gamma_{n+k,l}] &= \gamma_A \delta_{l,k-n} \end{aligned}$$

On en déduit simplement les matrices de couleur inter-couches :

$$\begin{aligned} s\tilde{C}_2 &= s\tilde{C}_1^* \\ [s\tilde{C}_1]_{k,l} &= \lambda_k \gamma_A \delta_{l+k}; \quad \forall k \in [[0, n-1]] \\ &= \lambda_k \gamma_A \delta_{l-k}; \quad \forall k \in [[n, 2n-1]] \end{aligned}$$

L'interaction électron-phonon couple donc un mode $q \in [[0, n-1]]$ à un mode $q+n$. En particulier, on voit que les modes métalliques $\{q=0, n\}$ ne sont pas couplés aux autres modes mais uniquement entre eux. La restriction de la décomposition en modes à ce sous-espace donne alors :

$$s\tilde{C}_{1(0,n)} = s\tilde{C}_{2(0,n)} = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_A \\ -\gamma_A & 0 \end{bmatrix}$$

L'interaction électron-phonon induit uniquement des transitions inter-modes entre les modes $\{q=0, n\}$ et pas de transitions intra-modes. On représente sur la figure Fig.6.7 l'hamiltonien précédent en ne représentant pas les modes comportant une population de phonons $n \geq 2$ pour plus de clarté. On remarque que le couplage électron-phonon ne rompt pas la période du réseau mais mélange les modes métalliques entre eux.

Cas des nanotubes armchairs : mode bord de zone KA'_1

On considère dans cette partie le cas d'un nanotube armchair (n, n) couplé à un mode phonon optique bord de zone $KA'_1 (q = \pm K)$. Le réseau coloré (voir la figure Fig.6.5) fait intervenir deux couleurs $\{\gamma_A, \gamma_B\}$ représentées respectivement en rouge et jaune sur la figure Fig.6.5 :

$$\begin{aligned} \gamma_A &= -\frac{1}{2}\gamma_B = -\gamma_0 \\ \gamma_0 &= \alpha Q_0 \end{aligned}$$

On introduit par la suite deux matrices de couleur, invariantes par la transformation unitaire P permettant de passer à la base des modes électroniques (voir partie concernant la décomposition en modes de la thèse) :

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \gamma_A \mathbb{I} \\ \Gamma_2 &= \gamma_B \mathbb{I} \end{aligned}$$

Le réseau coloré est de période $6a$, six fois plus grande que celle du réseau électronique et les matrices de couleur intra-couches $\{sH_i\}_{i \in [[1,6]]}$ s'expriment simplement à l'aide des matrices précédemment introduites :

$$\begin{aligned} sH_1 &= sH_2 = sH_4 = sH_5 = H_1 \Gamma_1 \\ sH_3 &= sH_6 = H_1 \Gamma_2 \end{aligned}$$

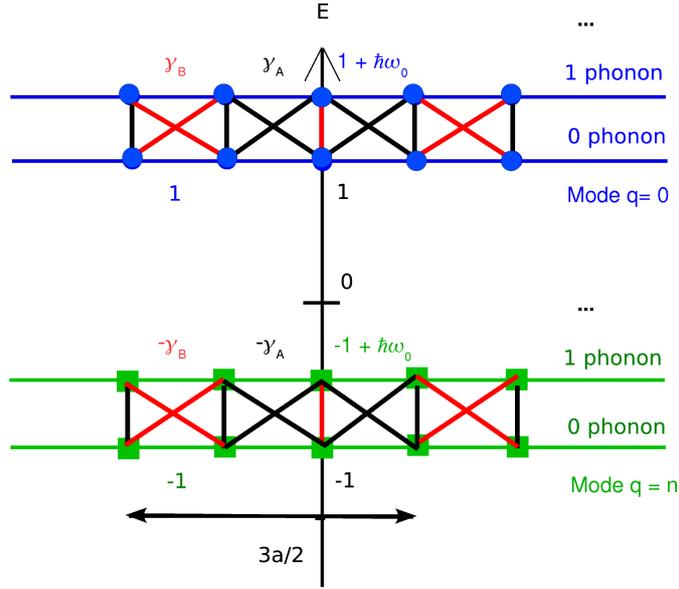


FIG. 6.8 – Illustration du hamiltonien $\tilde{H} = \langle j; 0 | H | i; 1 \rangle$ pour un nanotube armchair (n, n) où l'interaction électron-phonon avec un mode phonon optique bord de zone KA'_1 est branchée dans le système contacté, après décomposition en modes. On représente les modes métalliques $\{q = 0, n\}$ ainsi que le jeu de matrices de couleur γ_A (en noir) et γ_B (en rouge). Les termes correspondants à un nombre de phonons $n \geq 2$ ne sont pas représentés pour ne pas surcharger le dessin.

De même pour les matrices de couleur intercouches $\{sC_i\}_{i \in \llbracket 1,6 \rrbracket}$:

$$\begin{aligned}
 sC_1 &= C_1 \Gamma_2 \\
 sC_2 &= sC_6 = C_2 \Gamma_1 \\
 sC_3 &= sC_5 = C_1 \Gamma_1 \\
 sC_4 &= C_2 \Gamma_2
 \end{aligned}$$

Les transformées par la transformation unitaire P sont donc :

$$\begin{aligned}
 s\tilde{H}_1 &= s\tilde{H}_2 = s\tilde{H}_4 = s\tilde{H}_5 = \gamma_A \tilde{H}_1 \\
 s\tilde{H}_3 &= s\tilde{H}_6 = \gamma_B \tilde{H}_1 \\
 s\tilde{C}_1 &= \gamma_B \tilde{C}_1 \\
 s\tilde{C}_2 &= s\tilde{C}_6 = \gamma_A \tilde{C}_2 \\
 s\tilde{C}_3 &= s\tilde{C}_5 = \gamma_A \tilde{C}_1 \\
 s\tilde{C}_4 &= \gamma_B \tilde{C}_2
 \end{aligned}$$

Toutes ces matrices ont déjà été calculées (voir partie concernant la décomposition en modes de la thèse) et la décomposition en modes dans l'espace de Fock conserve le caractère irréductible des modes en escalier de la structure électronique. En particulier, pour les modes métalliques $\{q = 0, n\}$, on trouve que le couplage électron-phonon ne mélange pas ces modes entre eux ou aux autres modes. Le couplage est donc purement intra-bande. On remarque de plus sur la figure Fig.6.8 que le réseau coloré obtenu est de période $\frac{3a}{2}$, triple de celle du réseau dans l'espace des modes électroniques.

Cas des nanotubes zigzag : mode bord de zone KA'_1

On considère le même mode phonon optique bord de zone KA'_1 que dans la partie précédente caractérisé par le même jeu de couleurs et le même réseau coloré avant repliement de zone (voir la figure Fig.6.5). Après repliement de zone, le réseau coloré est caractérisé un jeu de matrices colorées intra-couches :

$$sH_1 = sH_2 = sH_3 = sH_4 = 0\mathbb{I}$$

On détermine aussi le jeu de matrices colorées inter-couches :

$$\begin{aligned} sC_1 &= sC_3^t = M^{(1)} + (C_1 - \mathbb{I}M^{(0)}) \\ sC_2 &= M^{(2)} \\ sC_4 &= M^{(0)} \end{aligned}$$

où les matrices $M^{(r)}$ sont introduites dans le préliminaire III. On doit par la suite calculer les transformées des matrices de couleur inter-couches par la transformation unitaire P . En utilisant les résultats du préliminaire III, on montre simplement que :

$$\begin{aligned} [s\tilde{C}_1]_{k,l} &= -\gamma_A \{ [\lambda_k + j^{\pm 1}] \delta_{l, k \pm \frac{n}{3}} + [\lambda_k + j^{\pm 2}] \delta_{l, k \pm \frac{2n}{3}} \} \\ [s\tilde{C}_2]_{k,l} &= -\gamma_A \{ j^{\pm 2} \delta_{l, k \pm \frac{n}{3}} + j^{\pm 1} \delta_{l, k \pm \frac{2n}{3}} \} \\ [s\tilde{C}_3]_{k,l} &= -\gamma_A \{ [\lambda_k^* + j^{\pm 1}] \delta_{l, k \pm \frac{n}{3}} + [\lambda_k^* + j^{\pm 2}] \delta_{l, k \pm \frac{2n}{3}} \} \\ [s\tilde{C}_4]_{k,l} &= -\gamma_A \{ \delta_{l, k \pm \frac{n}{3}} + \delta_{l, k \pm \frac{2n}{3}} \} \end{aligned}$$

L'interaction électron-phonon couple les modes entre eux. Il est intéressant de remarquer que le sous-espace des modes $\{q = 0, q = \frac{n}{3}, q = \frac{2n}{3}\}$ est stable par l'interaction électron-phonon. Cette dernière couple les modes métalliques entre eux ainsi qu'au mode $q = 0$, mais ne produit pas de transition avec les autres sous-bandes. On obtient dans ce sous-espace stable :

$$\begin{aligned} s\tilde{C}_{1(0, \frac{n}{3}, \frac{2n}{3})} &= \begin{bmatrix} 0 & j^2 & j \\ 1 & 0 & -2j \\ 1 & -2j^2 & 0 \end{bmatrix} \\ s\tilde{C}_{2(0, \frac{n}{3}, \frac{2n}{3})} &= \begin{bmatrix} 0 & j^2 & j \\ j & 0 & j^2 \\ j^2 & j & 0 \end{bmatrix} \\ s\tilde{C}_{3(0, \frac{n}{3}, \frac{2n}{3})} &= \begin{bmatrix} 0 & j^2 & j \\ -2j^2 & 0 & 1 \\ -2j & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ s\tilde{C}_{4(0, \frac{n}{3}, \frac{2n}{3})} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Le hamiltonien obtenu de période $3a_{CC}$ est difficilement représentable sur un schéma.

Cas des nanotubes de chiralité quelconque : mode bord de zone KA'_1

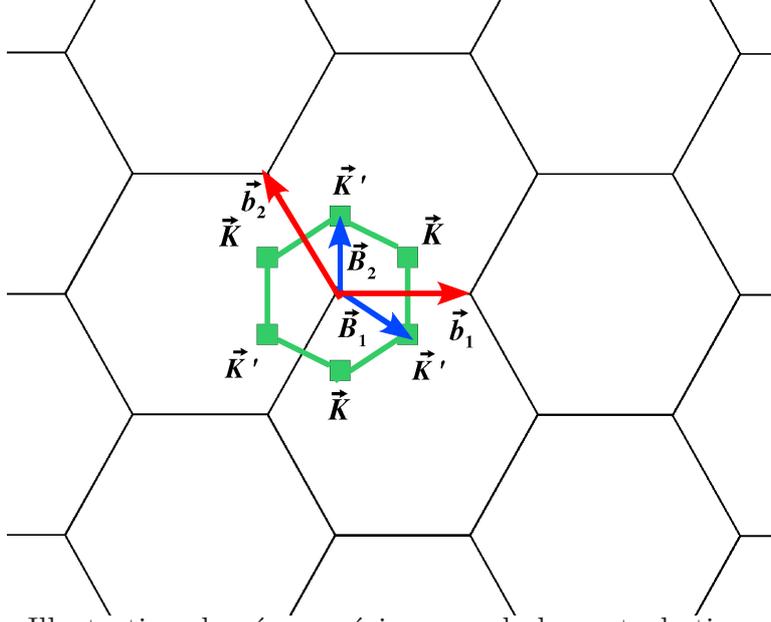


FIG. 6.9 – Illustration du réseau réciproque de la perturbation associée au couplage électron-phonon optique bord de zone KA'_1 . Le réseau réciproque du graphène est généré par les vecteurs primitifs $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2\}$, et le réseau réciproque du réseau coloré est généré par les vecteurs $\{\vec{B}_1, \vec{B}_2\}$, coïncidant avec les points \vec{K}' du graphène.

Le cas d'un nanotube métallique (n_1, n_2) de chiralité arbitraire couplé à un mode phonon bord de zone KA'_1 est plus compliqué à traiter analytiquement. A priori, dans ce cas général, la décomposition en modes est plus délicate à mener, à cause du grand nombre d'atomes dans la cellule unité ainsi que de l'usage nécessaire des symétries hélicoïdales du nanotube. Cependant, on peut avancer un argument de symétrie concernant le réseau coloré associé et donc sur les éléments de matrice $\tilde{H} = \langle j; 0 | H | i; 1 \rangle$, à partir de l'analyse du réseau réciproque du réseau coloré (Fig.6.9). Sur ce schéma, le réseau réciproque du graphène est engendré par les vecteurs primitifs $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2\}$, et le niveau de Fermi du graphène restreint aux deux points inéquivalents $\{\vec{K}, \vec{K}'\}$. Le réseau direct coloré (voir Fig.6.5) est engendré par les vecteurs primitifs $\{\vec{A}_1, \vec{A}_2\}$ vérifiant :

$$\begin{aligned}\vec{A}_1 &= 2\vec{a}_1 - \vec{a}_2 \\ \vec{A}_2 &= \vec{a}_1 + \vec{a}_2\end{aligned}$$

Le réseau réciproque associé est quant à lui généré par les vecteurs primitifs $\{\vec{B}_1, \vec{B}_2\}$ donnés par :

$$\begin{aligned}\vec{B}_1 &= \frac{\vec{b}_1 - \vec{b}_2}{3} \\ \vec{B}_2 &= \frac{\vec{b}_1 + 2\vec{b}_2}{3}\end{aligned}$$

Ces deux vecteurs coïncident avec les points \vec{K}' du graphène. Après repliement de zone, les points $k(\vec{K}')$ seront donc connectés par le hamiltonien

d'interaction électron-phonon quelque soit la chiralité du tube métallique. Nous verrons plus loin quelles en seront les conséquences sur les propriétés de transport inélastique.

6.2.4 Quelques préliminaires algébriques :

On dérive dans cette partie quelques propriétés algébriques élémentaires utiles à l'élaboration d'un modèle hamiltonien de couplage électron-phonon ainsi qu'à la décomposition en modes menée dans les paragraphes précédents. Cette partie peut être sautée en première lecture.

Préliminaire I :

On note $J_n^{(r)} = \{m \in [0, n-1]; m = r[3]\}$ l'ensemble des indices congrus à r modulo 3 et appartenant à l'intervalle $[0, n-1]$. On note $\hat{x}_k \in \mathbb{C}^n$ le vecteur de composantes $[\hat{x}_k]_m = \frac{1}{\sqrt{n}} \lambda_k^m$, où $\lambda_k = e^{ik\frac{2\pi}{n}}$ est une racine $n^{\text{ième}}$ de l'unité. On note $S_{kl}^{st} = \sum_{m=0}^{n-1} [\hat{x}_k]_{m+s}^* [\hat{x}_l]_{m+t}$ pour tout indice $k, l, s, t \in [0, n-1]$. Cette somme s'écrit par définition :

$$S_{kl}^{st} = e^{i\frac{2\pi}{n}[lt-ks]} \frac{1}{n} \sum_{m=0}^{n-1} e^{i\frac{2\pi}{n}m(l-k)}$$

Le deuxième terme du second membre de l'équation précédente vaut δ_{lk} pour un choix d'indices dans l'intervalle $[0, n-1]$ et la somme recherchée devient :

$$S_{kl}^{st} = e^{i\frac{2\pi}{n}[k(t-s)]} \delta_{lk}$$

On s'intéresse au cas particulier $n = 0[3]$ et on montre de la même manière que pour tout entier $p \in [-n + 1, n - 1]$:

$$\frac{3}{n} \sum_{q=0}^{\frac{n}{3}-1} e^{i\frac{6\pi}{n}pq} = \delta_{p;0} + \delta_{p;\pm\frac{n}{3}} + \delta_{p;\pm\frac{2n}{3}}$$

Préliminaire II :

On note la somme contrainte $\tilde{S}_{kl}^{st} = \sum_{m \in J_n^{(r)}} [\hat{x}_k]_{m+s}^* [\hat{x}_l]_{m+t}$ pour tout indice $k, l, s, t \in [0, n-1]$, avec l'hypothèse $n = 0[3]$. Cette dernière s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{kl}^{st} &= e^{i\frac{2\pi}{n}[lt-ks]} \frac{1}{n} \sum_{m \in J_n^{(r)}} e^{i\frac{2\pi}{n}m(l-k)} \\ \frac{1}{n} \sum_{m \in J_n^{(r)}} e^{i\frac{2\pi}{n}m(l-k)} &= \frac{1}{3} e^{i\frac{2\pi}{n}r(l-k)} \frac{3}{n} \sum_{p=0}^{\frac{n}{3}-1} e^{i\frac{6\pi}{n}p(l-k)} \end{aligned}$$

La dernière somme se simplifie à l'aide du préliminaire I, et l'on obtient :

$$\tilde{S}_{kl}^{st} = \frac{1}{3} e^{i\frac{2\pi}{n}k(t-s)} \{ \delta_{l;k} + j^{\pm(r+t)} \delta_{l;k \pm \frac{n}{3}} + j^{\pm 2(r+t)} \delta_{l;k \pm \frac{2n}{3}} \}$$

où $j = e^{i\frac{2\pi}{3}}$. La somme restreinte au complémentaire $[[0, n-1]] \setminus J_n^{(r)}$ se déduit aisément du résultat précédent :

$$\sum_{m \in [[0, n-1]] \setminus J_n^{(r)}} [\hat{x}_k]_{m+s}^* [\hat{x}_l]_{m+t} = \frac{1}{3} e^{i\frac{2\pi}{n}k(t-s)} \{ 2\delta_{l;k} - j^{\pm(r+t)} \delta_{l;k \pm \frac{n}{3}} - j^{\pm 2(r+t)} \delta_{l;k \pm \frac{2n}{3}} \}$$

Préliminaire III :

On note $M^{(r)}$ la matrice définie ($n \times n$) par :

$$\begin{aligned} [M^{(r)}]_{kl} &= \gamma_k^{(r)} \delta_{kl} \\ \gamma_k^{(r)} &= \gamma_B \text{ si } k \equiv r[3] \\ &= \gamma_A \text{ sinon} \end{aligned}$$

où $\{\gamma_A, \gamma_B\}$ sont deux nombres quelconques et $n \equiv 0[3]$. On recherche la matrice $\tilde{M}^{(r)}$ transformée de la matrice $M^{(r)}$ par la transformation unitaire P définie par $[P]_{kl} = [\hat{x}_l]_k$. Par définition :

$$\begin{aligned} [\tilde{M}^{(r)}]_{kl} &= \sum_{m=0}^{n-1} \gamma_m^{(r)} [\hat{x}_k]_m^* [\hat{x}_l]_m \\ &= \gamma_B \sum_{m \in J_n^{(r)}} [\hat{x}_k]_m^* [\hat{x}_l]_m + \gamma_A \sum_{m \in [[0, n-1]] \setminus J_n^{(r)}} [\hat{x}_k]_m^* [\hat{x}_l]_m \end{aligned}$$

Le préliminaire II permet alors d'écrire :

$$[\tilde{M}^{(r)}]_{kl} = \frac{\gamma_B + 2\gamma_A}{3} \delta_{l,k} + \frac{\gamma_B - \gamma_A}{3} \{ j^{\pm r} \delta_{l,k \pm \frac{n}{3}} + j^{\pm 2r} \delta_{l,k \pm \frac{2n}{3}} \}$$

Le cas particulier où $2\gamma_A + \gamma_B = 0$ permet alors d'écrire :

$$[\tilde{M}^{(r)}]_{kl} = -\gamma_A \{ j^{\pm r} \delta_{l,k \pm \frac{n}{3}} + j^{\pm 2r} \delta_{l,k \pm \frac{2n}{3}} \}$$

6.2.5 Une brève conclusion :

Dans cette partie, nous avons étendu la décomposition en modes développée initialement dans l'espace électronique à l'espace de Fock électron-phonon $\tilde{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_{1e^-} \otimes \mathcal{E}_{ph}$. En utilisant une transformation unitaire bien choisie (recherche de la base adaptée aux symétries du hamiltonien), nous avons pu ainsi réduire le problème du couplage électron-phonon optique de haute symétrie à un problème hamiltonien effectif de dimension réduite. Les règles de sélection du hamiltonien d'interaction électron-phonon sont explicitement reproduites par la méthode. Nous nous intéressons dans la partie suivante aux propriétés de transport inélastique cohérent dans les nanotubes de carbone métalliques. Les résultats des calculs numériques effectués (et dont la méthode de calcul est développée en détail dans l'Appendice de la thèse) peuvent être interprétés de manière élégante à l'aide de la décomposition en modes menée dans cette partie.

6.3 Transport inélastique cohérent :

6.3.1 Un exemple instructif : la chaîne unidimensionnelle.

On traite dans cette partie des propriétés de transport inélastique cohérent induites par le couplage électron-phonon optique centre de zone au sein d'une chaîne unidimensionnelle (nous complétons le modèle simple de la partie précédente). L'analyse et l'interprétation détaillée des facteurs de transmission-réflexion inélastiques, nous permettra par la suite de nous intéresser au cas plus compliqué des nanotubes de carbone, où l'analogie avec la chaîne unidimensionnelle peut dans certains cas être menée à l'aide de la décomposition en modes.

Facteurs de transmission-réflexion inélastiques :

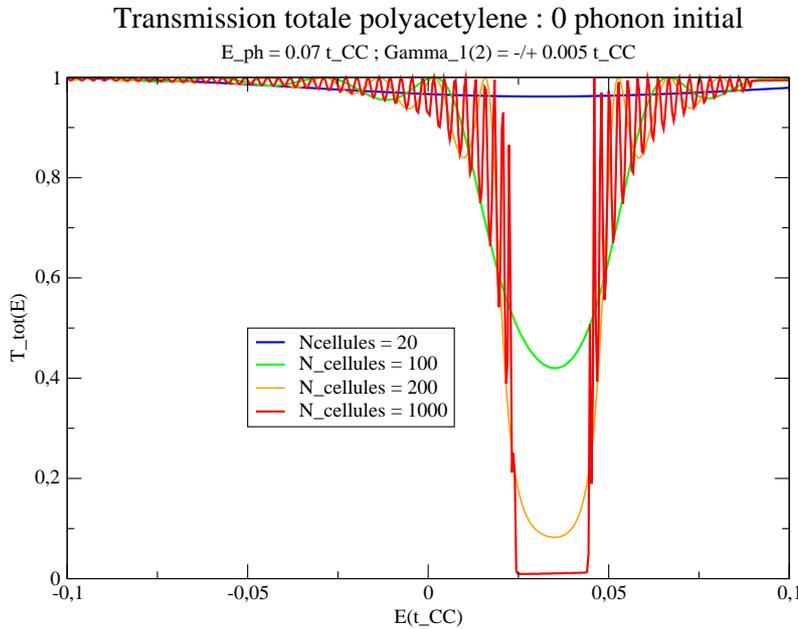


FIG. 6.10 – Facteur de transmission totale $T_{RL}^{n_{in}}(E)$ pour la chaîne unidimensionnelle en présence d'un couplage électron-phonon optique centre de zone, en fonction de l'énergie cinétique E de l'électron incident. Initialement $n_{in} = 0$ phonon dans le système (état asymptotique de diffusion $|\phi_{in}\rangle = |L; ks\rangle \otimes |n_{in}\rangle$). On représente des courbes calculées pour des longueurs croissantes de la chaîne : $N_{cellules} = 20, 100, 200, 1000$. L'énergie du mode $\hbar\omega_0 = 0.07$ et l'intensité du couplage électron-phonon $\gamma_0 = 0.005$.

On calcule numériquement dans cette partie les facteurs de transmission-réflexion inélastiques à l'aide de la méthode définie en Appendices (pour une application simple de cette méthode au cas d'une barrière tunnel, voir la référence [114]). L'interaction électron-phonon est branchée uniquement à l'intérieur du système contacté (suivant la prescription de la référence [115]). On représente le facteur de transmission total $T_{RL}^{n_{in}}(E)$ (voir l'Appendice pour la définition et la méthode de calcul de ce coefficient de transport) de la chaîne unidimensionnelle en présence d'un couplage électron-phonon optique centre

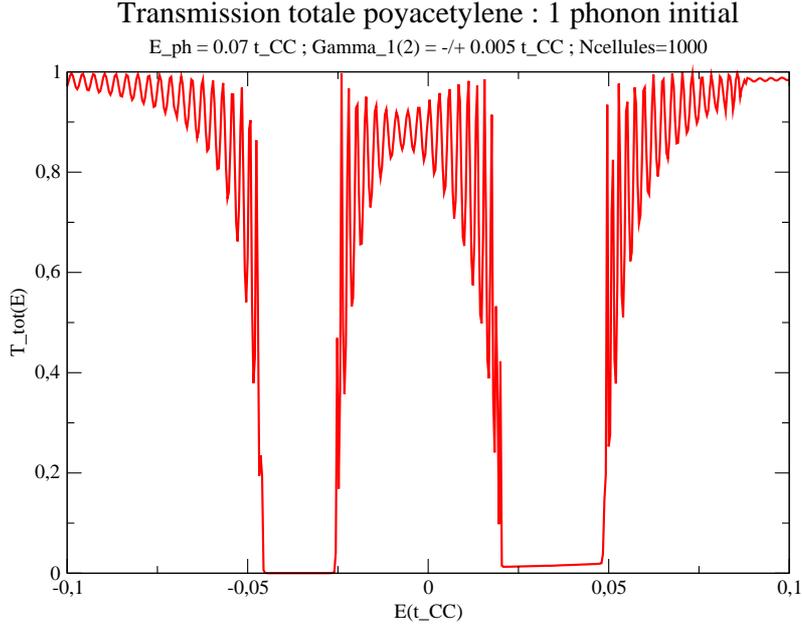


FIG. 6.11 – Facteur de transmission totale $T_{RL}^{n_{in}}(E)$ pour la chaîne unidimensionnelle en présence d'un couplage électron-phonon optique centre de zone, en fonction de l'énergie cinétique E de l'électron incident. Initialement $n_{in} = 1$ phonon dans le système (état asymptotique de diffusion $|\phi_{in}\rangle = |L; ks\rangle \otimes |n_{in}\rangle$). On représente la courbe calculée pour une longueur de la chaîne : $N_{cellules} = 1000$. L'énergie du mode $\hbar\omega_0 = 0.07$ et l'intensité du couplage électron-phonon $\gamma_0 = 0.005$.

de zone. L'énergie du mode est fixée à $\hbar\omega_0 = 0.07t_{CC}$ et les couleurs associées au couplage électron-phonon $\gamma_A = -\gamma_B = -0.005t_{CC}$ (voir la figure Fig.6.3). Dans les courbes représentées, E désigne l'énergie cinétique de l'électron incident et n_{in} le nombre initial de phonons dans le système, *c.a.d* lorsque l'état de diffusion asymptotique est $|\phi_{in}\rangle = |L; ks\rangle \otimes |n_{in}\rangle$ (voir Appendice). Le cas $n_{in} = 0$ est représenté Fig.6.10. Le couplage électron-phonon induit l'émergence d'un gap centré sur $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$, gap se développant avec la longueur du tube. La présence de petites oscillations du facteur de transmission est associée à la taille finie du système (oscillations Fabry-Pérot). Le cas $n_{in} = 1$ est représenté Fig.6.11. Parallèlement au gap présent à $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$, un deuxième gap se développe centré sur $E = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$. Afin de comprendre le mécanisme physique de formation de ces gaps ainsi que leurs conséquences observables, nous étudierons plus en détail numériquement et analytiquement les courbes de transmission-réflexion inélastiques.

On représente sur la figure Fig.6.12 (Fig.6.13) les facteurs de transmissions (réflexions) inélastiques pour le cas où $n_{in} = 0$. Numériquement, le calcul de ces coefficients de transport est convergé lorsque le nombre maximal de phonons dans le système vaut $n_{in} + 2$ (la taille de l'espace de Fock est augmentée progressivement jusqu'à convergence du calcul [115]). On remarque tout d'abord que la formation du gap s'explique pas la chute du facteur de transmission élastique $T_{(R0)(L0)}(E)$ pour $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ corrélativement à l'augmentation du facteur de réflexion inélastique $R_{(L1)(L0)}(E)$. Le gap est donc associé à un mécanisme de rétro-diffusion inélastique par émission d'un phonon. On remarque de plus une contribution du facteur de transmission inélastique $T_{(R2)(L0)}(E)$, faisant

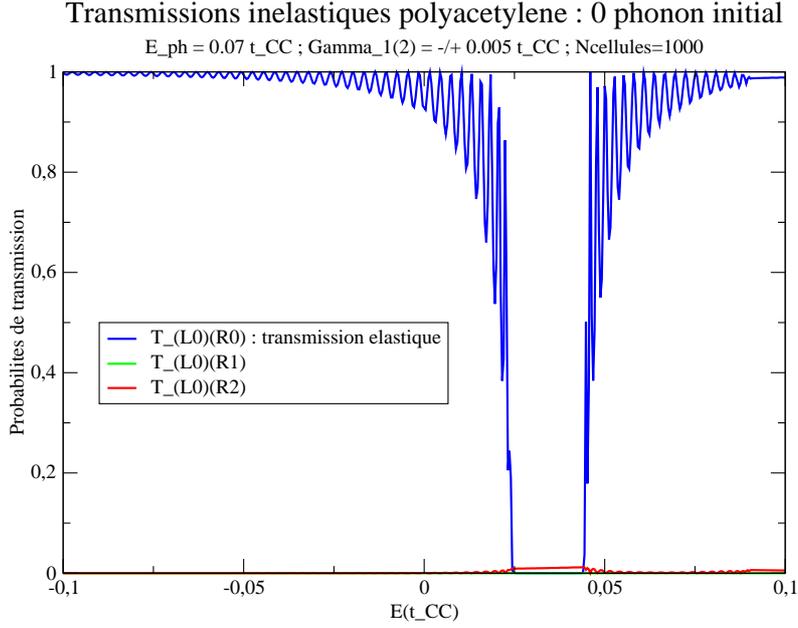


FIG. 6.12 – Facteurs de transmissions inélastiques $T_{(Rm)(L0)}(E)$ pour la chaîne unidimensionnelle en présence de couplage électron-phonon optique centre de zone, en fonction de l'énergie cinétique E de l'électron incident. Le nombre initial de phonons dans le système est fixé à $n_{in} = 0$ et la longueur du système à $N_{cellules} = 1000$.

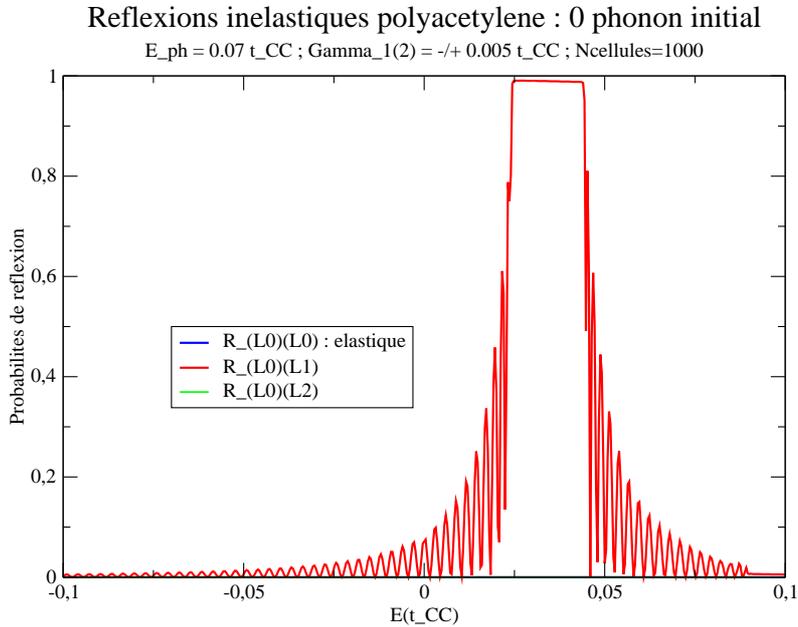


FIG. 6.13 – Facteurs de réflexions inélastiques $R_{(Lm)(L0)}(E)$ pour la chaîne unidimensionnelle en présence de couplage électron-phonon optique centre de zone, en fonction de l'énergie cinétique E de l'électron incident. Le nombre initial de phonons dans le système est fixé à $n_{in} = 0$ et la longueur du système à $N_{cellules} = 1000$.

que la transmission totale $T_{RL}^{n_{in}=0}(E)$ ne chute pas strictement à zéro, *c.a.d* le gap sature pour les grandes longueurs du système vers une valeur dominée

par un mécanisme de transmission inélastique par émission de deux phonons.

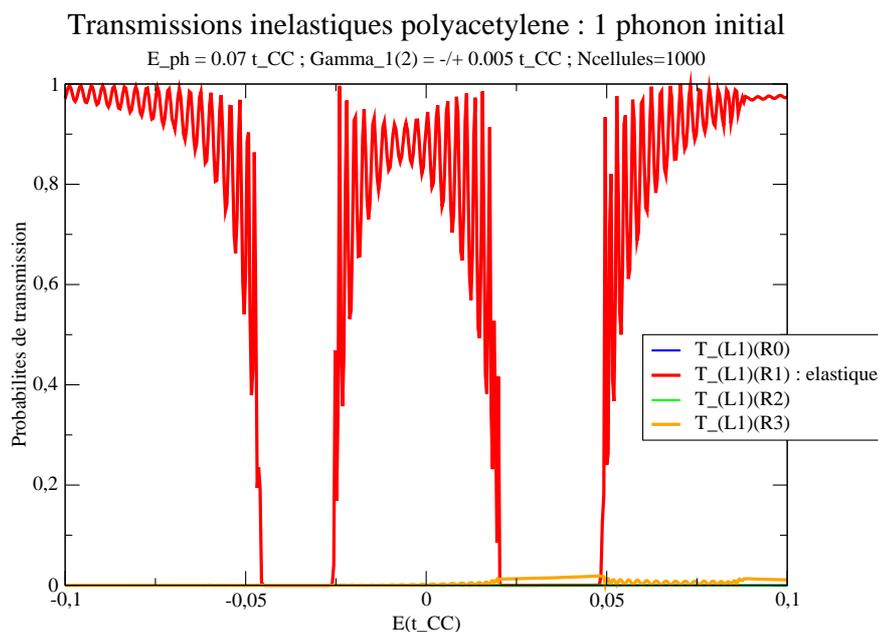


FIG. 6.14 – Facteurs de transmissions inélastiques $T_{(Rm)(L1)}(E)$ pour la chaîne unidimensionnelle en présence d’interaction électron-phonon optique centre de zone, en fonction de l’énergie cinétique E de l’électron incident. Le nombre initial de phonons dans le système est fixé à $n_{in} = 1$ et la longueur du système à $N_{cellules} = 1000$.

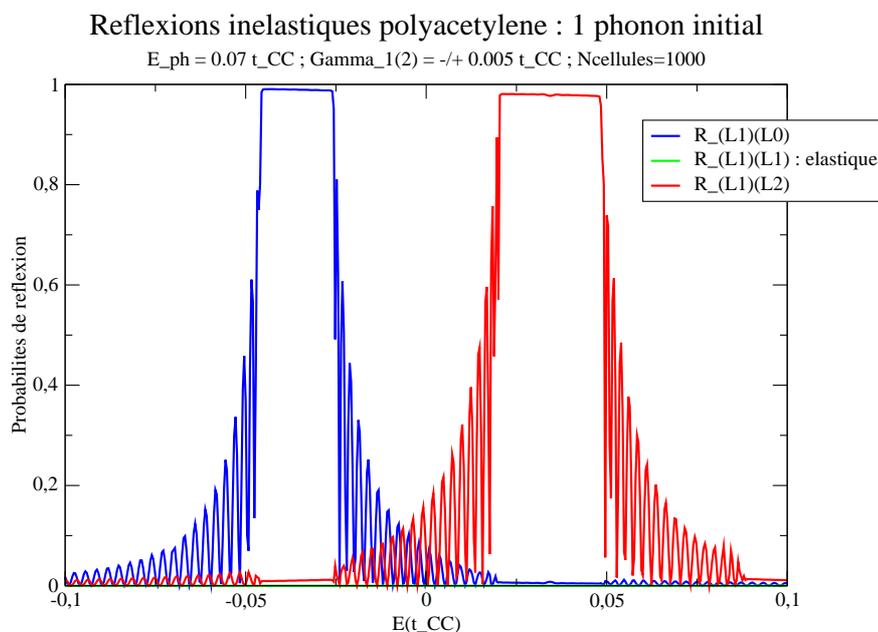


FIG. 6.15 – Facteurs de réflexions inélastiques $R_{(Lm)(L1)}(E)$ pour la chaîne unidimensionnelle en présence d’interaction électron-phonon optique centre de zone, en fonction de l’énergie cinétique E de l’électron incident. Le nombre initial de phonons dans le système est fixé à $n_{in} = 1$ et la longueur du système à $N_{cellules} = 1000$.

Les mêmes figures sont représentées sur la figure Fig.6.14(Fig.6.15) pour les facteurs de transmissions(réflexions) inélastiques dans le cas où $n_{in} = 1$. Le gap dans le facteur de transmission total $T_{RL}^{n_{in}=1}(E)$ à $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ s'explique de la même manière que précédemment par une diminution du facteur de transmission élastique $T_{(R1)(L1)}(E)$, associée à une augmentation du facteur de réflexion inélastique $R_{(L2)(L1)}(E)$, due à l'émission d'un phonon. Quant au gap à $E = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$, on remarque qu'il s'explique par une diminution de la transmission élastique associée à l'augmentation du facteur de réflexion inélastique $R_{(L0)(L1)}(E)$ due à l'absorption d'un phonon. Les courbes de transmission totale ont donc une forme pilotée par l'excitation de mécanismes de rétro-diffusions inélastiques associés à l'absorption ou l'émission de phonons dans le système. Dans la partie suivante, nous allons préciser ce mécanisme et dériver la dépendance du gap avec les paramètres du problème.

Mécanisme de levée de dégénérescence dans l'espace de Fock :

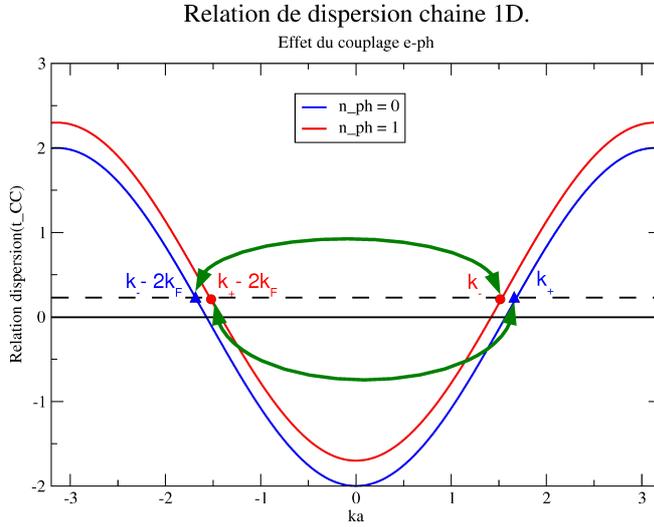


FIG. 6.16 – Relation de dispersion E_k pour une chaîne unidimensionnelle en l'absence de phonon(courbe bleue) et en présence d'un phonon dans le système(courbe rouge). Le couplage électron phonon(flèches vertes) va coupler les points $\pm k_+$ (triangles) et $\pm k_-$ (ronds).

Afin d'expliquer les courbes numériques du paragraphe précédent pour la chaîne unidimensionnelle, nous allons étudier plus en détail le hamiltonien Su-Schrieffer-Heegger, dans la limite d'un système infini $L \rightarrow +\infty$ (invariance par translation restaurée). Nous commençons par noter :

$$\begin{aligned} \langle j; m | H | i; n \rangle &= \langle j; m | H_0 | i; n \rangle + \langle j; m | H_{e-ph} | i; n \rangle \\ \langle j; m | H_0 | i; n \rangle &= \{-t_{CC} \delta_{\langle i, j \rangle} + n \hbar \omega_0 \delta_{ij}\} \delta_{nm} \\ \langle j; m | H_{e-ph} | i; n \rangle &= \gamma_{ij}^{e-ph} \delta_{\langle i, j \rangle} \{\sqrt{n} \delta_{m; n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m; n+1}\} \end{aligned}$$

Numériquement, comme $|\gamma_{ij}^{e-ph}| \ll t_{CC}$, on peut considérer que le hamiltonien H_{e-ph} est une perturbation du hamiltonien H_0 . Nous allons cependant montrer que du fait de la basse dimensionnalité du système, l'effet du couplage électron-phonon n'est pas perturbatif. Pour ce faire, nous allons rechercher les

éléments de matrice du hamiltonien $\langle k; m|H|k'; n\rangle$ dans l'espace réciproque du réseau unidimensionnel. La transformée de Fourier des orbitales localisées donne la fonction de Bloch $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p \in \mathbb{Z}} e^{ipka} |p\rangle$ et la matrice H_0 a pour éléments de matrice :

$$\begin{aligned}\langle k; m|H_0|k'; n\rangle &= \{E_k + n\hbar\omega_0\} \delta_{k,k'} \delta_{m,n} \\ E_k &= -2t_{CC} \cos(ka)\end{aligned}$$

On représente figure Fig.6.16 la relation de dispersion correspondant à $\langle k; 0|H_0|k; 0\rangle$ (en bleu) et $\langle k; 1|H_0|k; 1\rangle$ (en rouge, décalée de $\hbar\omega_0$ par rapport à la précédente). Sur ce même schéma, on remarque l'existence de quatres points $(\pm k_+, \pm k_-)$ dégénérés en énergie dans la première zone de Brillouin et vérifiant $k_+ + k_- = 2k_F$. Ces points sont situés pour une raison géométrique à une énergie $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ et déterminés aisément à l'aide de la relation de dispersion, en prenant en compte le fait que $|\hbar\omega_0| \ll t_{CC}$:

$$\begin{aligned}k_{\pm} &\approx k_F \pm \frac{\hbar\omega_0}{4t_{CC}a} \\ k_F &= \frac{\pi}{2a}\end{aligned}$$

où k_F est le niveau de Fermi (demi-remplissage). L'étape suivante consiste à calculer les éléments de matrice du hamiltonien de couplage électron-phonon dans l'espace réciproque. On définit tout d'abord :

$$\begin{aligned}\langle i; m|H_{e-ph}|j; n\rangle &= A_{i,j} B_{m,n} \\ A_{i,j} &= \gamma_{ij}^{e-ph} \delta_{\langle i,j \rangle} \\ B_{m,n} &= \sqrt{n} \delta_{m;n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m;n+1}\end{aligned}$$

On applique la transformée de Fourier à la partie spatiale $A_{i,j}$ en utilisant les valeurs $\gamma_A = -\gamma_B = -\gamma_0$ des constantes de couleur :

$$\begin{aligned}A_{k,k'} &= \frac{1}{N} \sum_{i_1, i_2} \gamma_{i_1 i_2}^{e-ph} e^{ia\{i_2 k' - i_1 k\}} \delta_{\langle i_1, i_2 \rangle} \\ &= e^{ik'a} \sum_{p \in \mathbb{Z}} \{\gamma_A + (-1)^p \gamma_B\} \delta_{k' - k, p2k_F}\end{aligned}$$

Soit :

$$\langle k; m|H_{e-ph}|k'; n\rangle = e^{ik'a} \sum_{p \in \mathbb{Z}} \{\gamma_A + (-1)^p \gamma_B\} \delta_{k' - k, p2k_F} \{\sqrt{n} \delta_{m;n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m;n+1}\}$$

L'interaction électron-phonon va donc coupler des points (k, k') distants d'un multiple de $2k_F = \frac{2\pi}{2a}$ avec des nombres de phonons différents d'une unité. Ceci est dû au fait que la perturbation est commensurée au réseau initial, de période double $2a$ (voir l'argument de Peierls [45], développé dans la limite adiabatique $\hbar\omega_0 \rightarrow 0$). On remarque que les seuls points vérifiant la condition

$k' - k = p2k_F$ sont les points (k_+, k_-) . Ainsi, sont couplés entre eux les points $(k_+, k_+ + p2k_F)$ et $(k_-, k_- + p2k_F)$. En particulier :

$$\begin{aligned}\langle k_+ - 2k_F; 1 | H_{e-ph} | k_+; 0 \rangle &= e^{ik_+a} \{\gamma_A - \gamma_B\} \\ \langle k_- - 2k_F; 1 | H_{e-ph} | k_-; 0 \rangle &= e^{ik_-a} \{\gamma_A - \gamma_B\} \\ \langle k_+ - 2k_F; 2 | H_{e-ph} | k_+; 1 \rangle &= e^{ik_+a} \{\gamma_A - \gamma_B\} \sqrt{2}\end{aligned}$$

Les états couplés sont représentés sur la figure Fig.6.16, par des flèches vertes. On peut dorénavant déterminer l'origine du gap dans la courbe de transmission totale $T_{RL}^{n_{in}=0}(E)$ (voir Fig.6.10). On sait déjà que l'origine de la formation du gap résulte d'un mécanisme de rétro-diffusion inélastique par émission d'un phonon (voir Fig.6.13). Nous allons par la suite nous intéresser aux états dégénérés $\{|k_+, 0\rangle, |k_+ - 2k_F, 1\rangle\}$ couplés par l'interaction électron-phonon. La restriction du hamiltonien total à ce sous-espace s'écrit :

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\hbar\omega_0}{2} & \gamma_+ \\ \gamma_+^* & \frac{\hbar\omega_0}{2} \end{bmatrix}$$

où $\gamma_+ = e^{ik_+a} \{\gamma_A - \gamma_B\}$. Il est alors évident que la perturbation γ_+ due au couplage électron-phonon va lever la dégénérescence des états $\{|k_+, 0\rangle, |k_+ - 2k_F, 1\rangle\}$ et ouvrir un gap centré sur $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$, de largeur $E_g^{(0)} = 2|\gamma_+|$, soit en fonction des paramètres de couplage :

$$E_g^{(0)} = 2|\gamma_A - \gamma_B| = 4\gamma_0$$

En l'absence de phonon initialement dans le système ($n_{in} = 0$), le mécanisme de formation du gap à $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ est un mécanisme de levée de dégénérescence dans l'espace de Fock $\tilde{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_{1e^-} \otimes \mathcal{E}_{ph}$, au cours duquel un phonon est émis dans le système. Ce processus est non perturbatif (ouverture d'un gap), même si la constante de couplage est faible. Cependant, contrairement à l'instabilité de Peierls, le processus invoqué est un processus dynamique umklapp, au cours duquel la dynamique du réseau n'est pas gelée (pour une discussion fort intéressante des mécanismes umklapp en physique du solide, voir la référence [45]). En présence d'un mode phonon dans le système $n_{in} = 1$ (voir Fig.6.11), l'émergence d'un gap à $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ a la même origine que précédemment, la largeur du gap étant multipliée par $\sqrt{2}$ du fait de l'émission stimulée :

$$E_g^{(1)} = \sqrt{2}E_g^{(0)}$$

Le gap présent en $E = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$ est interprété grâce au même mécanisme, sauf que cette fois un phonon est absorbé. Une autre voie possible pour interpréter les données de transmission-réflexion inélastiques est de considérer la transformée de Fourier du système total de période $2a$. On introduit une fonction de Bloch $|\psi_k\rangle$ dans l'espace $\tilde{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_{1e^-} \otimes \mathcal{E}_{ph}$, fonction propre de l'équation de Schrödinger d'énergie E :

$$|\psi_k\rangle = \sum_{p \in \mathbb{Z}} e^{ipk2a} \sum_{m=0}^{+\infty} \{c_{Am}(k)|A; pm\rangle + c_{Bm}(k)|B; pm\rangle\}$$

où les $|A; pm\rangle(|B; pm\rangle)$ correspondent à un état atomique $A(B)$ situé sur la cellule p avec m phonons dans le système. Les coefficients correspondants $c_{Am}(c_{Bm})$ sont déterminés pour chaque vecteur d'onde k , en résolvant le système ci-dessous comportant le facteur de structure $f(k) = 1 + e^{-ik2a}$:

$$\begin{aligned}(E - m\hbar\omega_0)c_{Am} &= -t_{CC}f(k)c_{Bm} + \gamma_A f(k)\{\sqrt{m}c_{Bm-1} + \sqrt{m+1}c_{Bm+1}\} \\ (E - m\hbar\omega_0)c_{Bm} &= -t_{CC}f(k)^*c_{Am} + \gamma_B f(k)^*\{\sqrt{m}c_{Am-1} + \sqrt{m+1}c_{Am+1}\}\end{aligned}$$

obtenu pour tout $m \in \mathbb{N}^*$. Le cas particulier $m = 0$ est obtenu par :

$$\begin{aligned}Ec_{A0} &= -t_{CC}f(k)c_{B0} + \gamma_A f(k)c_{B1} \\ Ec_{B0} &= -t_{CC}f(k)^*c_{A0} + \gamma_B f(k)^*c_{A1}\end{aligned}$$

La résolution de ce système fait intervenir la diagonalisation d'une matrice infinie dont les modes propagatifs sont les bandes polaroniques. Il n'est pas aisé de trouver une solution de ce problème pour des valeurs quelconques de la constante de couplage électron-phonon (voir par exemple la référence [116]). En particulier pour des valeurs intermédiaires, la méthode variationnelle que nous utilisons montre toute sa pertinence [112].

Courbes I-V :

L'étude des facteurs de transmission-réflexion inélastiques menée précédemment est limitée par le fait que ces grandeurs ne sont pas des observables. La grandeur physique observable est la caractéristique intensité-potentiel I-V (la conductance étant la pente de cette courbe à polarisation nulle). Le calcul de cette caractéristique est compliqué par le fait que la distribution électronique des électrodes droite et gauche est une distribution hors équilibre : la tension de polarisation non nulle induit la possibilité d'un échange d'énergie entre système électronique et vibrationnel par le biais des collisions inélastiques. Dans ces conditions, le principe d'exclusion de Pauli a un rôle important (pour une discussion sur l'existence ou non de facteurs de blocage, voir la référence [117]). On calcule alors les courbes $I - V$ en suivant l'algorithme auto-consistant de l'Appendice (développé dans la référence [118]). Ce dernier prend en compte les facteurs de blocage induits par le principe de Pauli, ainsi qu'une condition de conservation du nombre d'électrons permettant de calculer les fonctions de distribution électroniques hors équilibre dans l'électrode gauche-droite [118]. Afin d'interpréter le résultat numérique obtenu dans le cas de la chaîne unidimensionnelle couplée à un mode phonon centre de zone LO , on se propose d'étudier progressivement l'effet de l'introduction des facteurs de blocage sur la courbe $I - V$. Supposons pour commencer que l'intensité du courant soit donnée par une formule du type Landauer-Büttiker (donc sans facteur de blocage) :

$$\begin{aligned}I(V; T) &= \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \{f_{\mu_L}(E) - f_{\mu_R}(E)\} T_{RL}^{n_{in}}(E) \\ T_{RL}^{n_{in}}(E) &= \sum_{m=0}^{+\infty} T_{(Rm)(Ln_{in})}(E)\end{aligned}$$

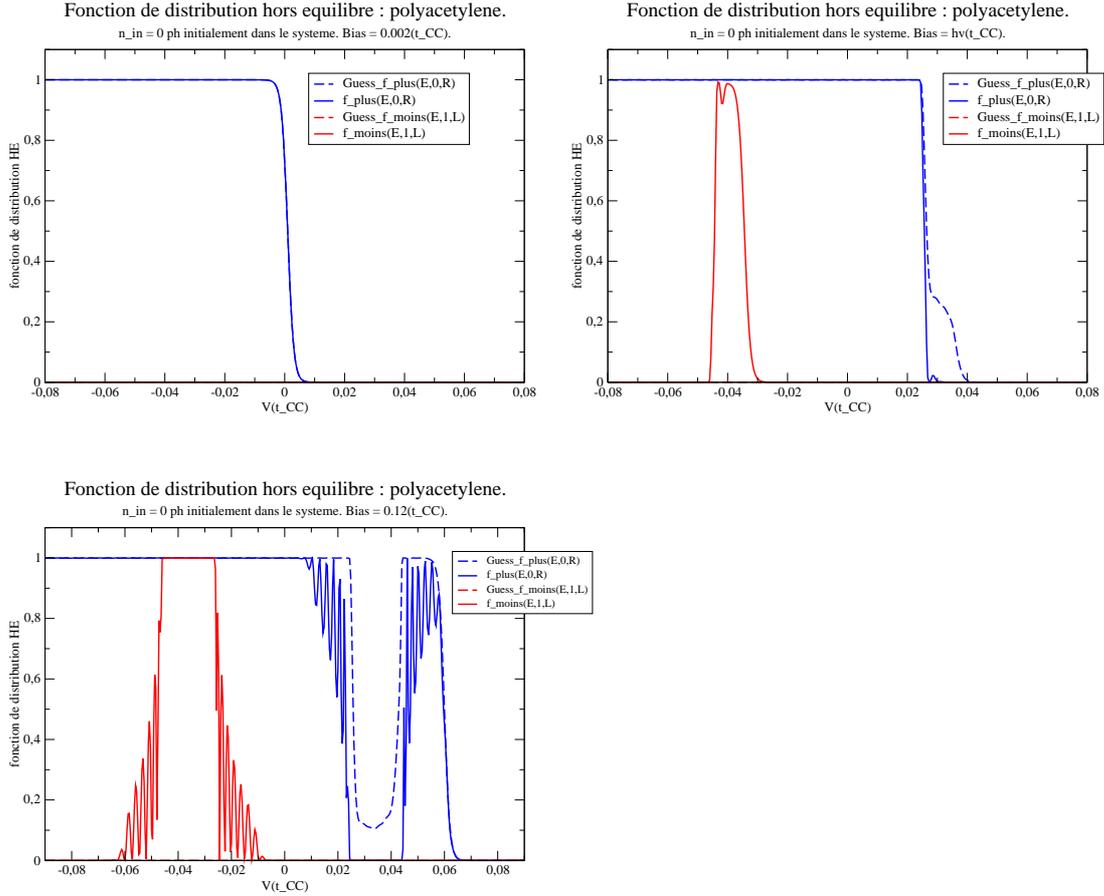


FIG. 6.17 – Fonctions de distribution électronique hors équilibre pour l'électrode gauche-droite $(f_{+,el}^{0,0})^R(E)$ et $(f_{-,inel}^{0,1})^L(E)$, calculées pour la chaîne unidimensionnelle couplée à un mode phonon optique centre de zone LO . Nombre initial de phonons dans le système $n_{in} = 0$. (a) Tension de polarisation $V = 0.002t_{CC}$. (b) Tension de polarisation $V = \hbar\omega_0 + 0.002t_{CC}$. (c) Tension de polarisation $V = 0.12t_{CC}$.

À température nulle ($T = 0$ K), la courbe $I - V$ est obtenue par intégration du facteur de transmission total sur le spectre en énergie :

$$I(V; T = 0 \text{ K}) = \frac{2e}{h} \int_{-\frac{eV}{2}}^{\frac{eV}{2}} T_{RL}^{n_{in}}(E) dE$$

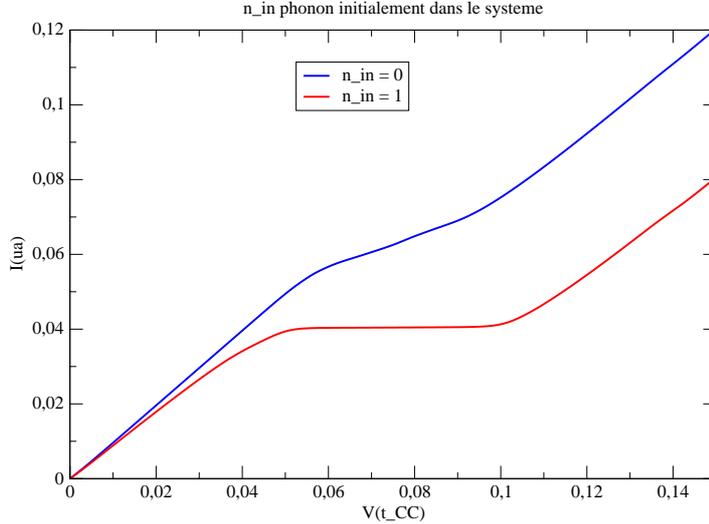
En l'absence de phonon initialement dans le système, la courbe $T_{RL}^{n_{in}=0}(E)$ présente un gap à $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$. Ainsi, en négligeant les effets de taille finie (oscillations Fabry-Pérot), on approxime cette dépendance par :

$$\begin{aligned} T_{RL}^{n_{in}}(E) &\approx N_{\perp} \text{ si } eV \in [0, \hbar\omega_0 - E_g^0[\cup]\hbar\omega_0 + E_g^0, +\infty[\\ &\approx 0 \text{ si } eV \in [\hbar\omega_0 - E_g^0, \hbar\omega_0 + E_g^0] \end{aligned}$$

où $N_{\perp} = 0, 1$ est le nombre de canaux accessibles. L'intégration donnant le courant est immédiate :

$$\begin{aligned} I(V; T = 0 \text{ K}) &\approx N_{\perp} G_0 V \text{ si } eV \in [0, \hbar\omega_0 - E_g^0[\\ &\approx \frac{1}{2} N_{\perp} G_0 \left\{ V + \frac{\hbar\omega_0 - E_g^0}{e} \right\} \text{ si } eV \in [\hbar\omega_0 - E_g^0, \hbar\omega_0 + E_g^0] \\ &\approx N_{\perp} G_0 \left\{ V - \frac{E_g^0}{e} \right\} \text{ si } eV \in]\hbar\omega_0 + E_g^0, +\infty[\end{aligned}$$

Caractéristique I-V pour le polyacetylene couplé à un mode phonon LO



(a) I

FIG. 6.18 – Courbe $I - V$ pour la chaîne unidimensionnelle couplée à un mode phonon optique centre de zone LO . Nombre initial de phonons dans le système $n_{in} = 0$ (bleu) et $n_{in} = 1$ (rouge).

La présence d'un gap à $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ se traduit par une rupture de pente dans la courbe $I - V$, où la pente est divisée par deux lorsque $eV \in [\hbar\omega_0 - E_g^0, \hbar\omega_0 + E_g^0]$. Il n'existe pas de saturation en courant, car seule la fraction des électrons de l'électrode de gauche situés dans l'intervalle $E \in [\frac{\hbar\omega_0}{2} - \frac{E_g^0}{2}, \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{E_g^0}{2}]$ sont

rétro-diffusés avec émission d'un phonon, alors que la fraction des électrons de l'électrode de droite situés dans l'intervalle $E \in [-\frac{\hbar\omega_0}{2} - \frac{E_g^0}{2}, -\frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{E_g^0}{2}]$ participent à la conduction (pas de mécanisme de rétro-diffusion inélastique avec absorption d'un phonon pour $T = 0$ K et $n_{in} = 0$). En dehors de cet intervalle, la courbe $I - V$ est linéaire avec une pente donnée par $N_{\perp}G_0$ (régime balistique). Lorsque le principe de Pauli est pris en compte la caractéristique $I - V$ change d'allure par rapport au cas précédent (voir Fig.6.18). La courbe est linéaire, de pente $N_{\perp}G_0$ pour $eV \in [0, \hbar\omega_0[$, puis sature à une valeur $I_{sat}^{n_{in}=0} \approx N_{\perp}G_0 \frac{\hbar\omega_0}{e}$ pour $eV \in [\hbar\omega_0, \hbar\omega_0 + E_g^0]$ avant de reprendre une croissance linéaire de pente $N_{\perp}G_0$ pour $eV \in]\hbar\omega_0 + E_g^0, +\infty[$. Afin d'interpréter ce comportement, on étudie plus en détail les fonctions de distribution hors-équilibre de l'électrode gauche et droite, en utilisant la notation de la référence [118]. On étudie sur la figure Fig.6.17 les courbes $(f_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E)$ et $(f_{-,inel}^{n_{in},n_{in}+1})^L(E)$ respectivement en entrée et sortie de la boucle auto-consistante (voir Appendice), pour $n_{in} = 0$. Lorsque la tension de polarisation $V = 0, 002t_{CC} \in [0, \hbar\omega_0[$ (Fig.6.17-a), on remarque que la fonction de distribution finale (sortie de la boucle d'auto-cohérence) diffère peu de la fonction de distribution initiale (entrée de la boucle auto-cohérente). La contribution inélastique, reste de plus nulle, *c.a.d* le principe de Pauli bloque le mécanisme de rétro-diffusion inélastique par émission d'un phonon, maintenant ainsi un régime de transport balistique. Lorsque $V = \hbar\omega_0 + 0.002t_{CC}$ (Fig.6.17-b), on observe deux changements essentiels. Tout d'abord, la courbe élastique $(f_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E)$ en sortie de boucle auto-cohérente est plus faible que la même courbe en entrée de boucle. Cela est lié au fait que la population électronique se dépeuple au profit d'une population ayant subi une réflexion inélastique avec émission d'un phonon. En effet, la courbe $(f_{-,inel}^{n_{in},n_{in}+1})^L(E)$ strictement nulle par construction en entrée de boucle auto-consistante devient non nulle en sortie de boucle pour $E \approx -\frac{\hbar\omega_0}{2}$. L'espace des phases plus large permet donc d'amorcer le mécanisme de rétro-diffusion inélastique par émission d'un phonon et la tension de polarisation $V = \hbar\omega_0$ constitue un seuil minimal pour vaincre le principe de Pauli et amorcer les dits mécanismes de diffusion inélastique. De plus, l'intensité du courant sature alors au lieu d'avoir une pente divisée par deux. Lorsque $V = 0, 12t_{CC} \in]\hbar\omega_0 + E_g^0, +\infty[$ (Fig.6.17-c), l'espace des phases est pleinement ouvert mais le gap dans le facteur de transmission $T_{RL}^{n_{in}}(E)$ est pleinement dépassé, et la courbe $I - V$ augmente à nouveau avec une pente $N_{\perp}G_0$.

On représente figure Fig.6.19 les fonctions de distribution hors équilibre électroniques pour les électrodes gauche-droite, en présence de $n_{in} = 1$ phonon initialement dans le système. La différence essentielle par rapport au cas précédent provient de l'activation d'un mécanisme de rétro-diffusion inélastique par absorption d'un phonon. On représente figure Fig.6.19-a la fonction de distribution hors équilibre $(f_{+,el}^{1,1})^R(E)$, $(f_{-,inel}^{1,0})^L(E)$ et $(f_{-,inel}^{1,2})^L(E)$ en présence d'une faible tension de polarisation $V = 0.002t_{CC}$. Contrairement au cas où $n_{in} = 0$, la fonction de distribution associée aux processus de transmission élastique $(f_{+,el}^{1,1})^R(E)$ présente un creux en $E = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$, corrélé à un pic centré sur $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ dans la fonction de distribution hors équilibre associée à un processus de réflexion inélastique par absorption d'un phonon $(f_{-,inel}^{1,0})^L(E)$. Ainsi, en présence d'un phonon initialement dans le système, le mécanisme de rétro-diffusion inélastique par absorption d'un phonon est toujours activé, même sous faible tension de polarisation. Comme dans le cas où $n_{in} = 0$, le

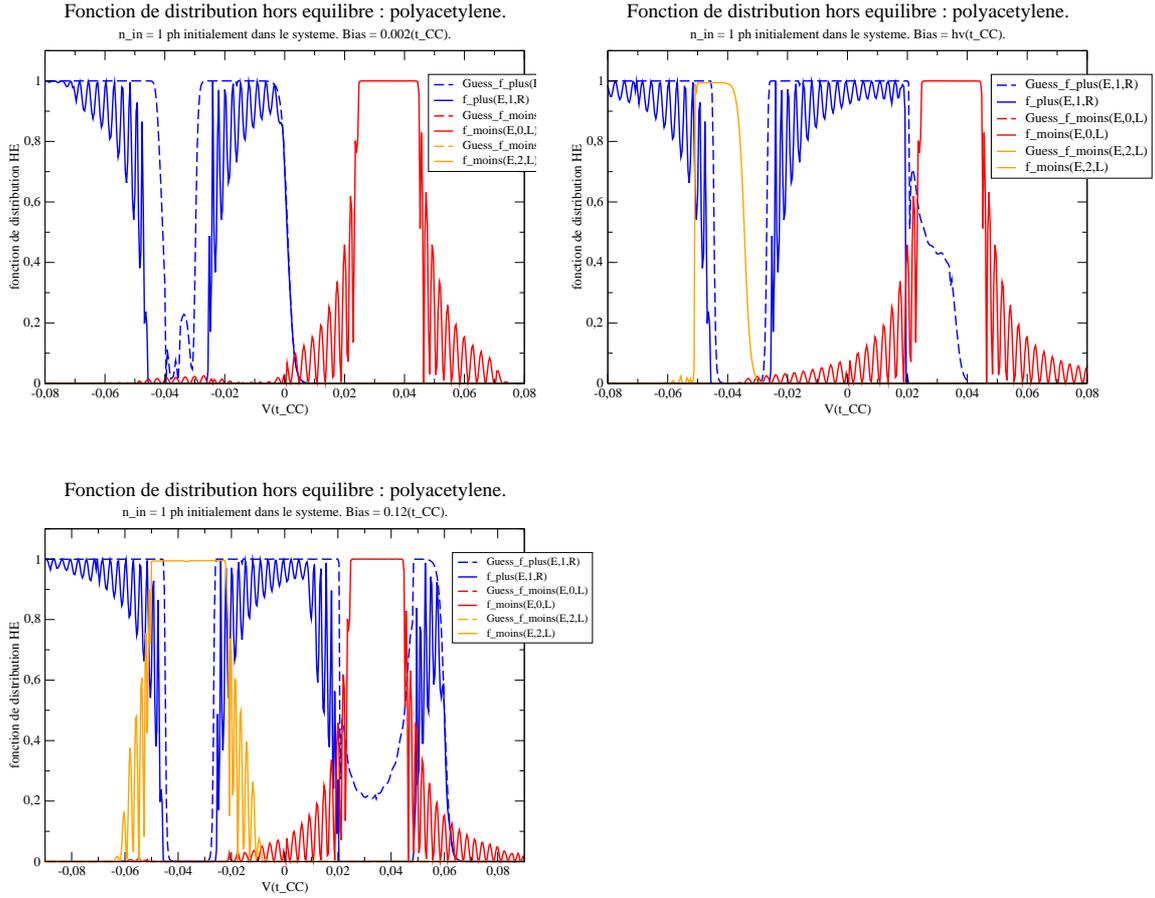


FIG. 6.19 – Fonctions de distribution électronique hors équilibre pour l'électrode gauche-droite $(f_{+,el}^{1,1})^R(E)$, $(f_{-,inel}^{1,0})^L(E)$ et $(f_{-,inel}^{1,2})^L(E)$, calculées pour la chaîne unidimensionnelle couplée à un mode phonon optique centre de zone LO . Nombre initial de phonons dans le système $n_{in} = 1$. (a) Tension de polarisation $V = 0.002t_{CC}$. (b) Tension de polarisation $V = \hbar\omega_0 + 0.002t_{CC}$. (c) Tension de polarisation $V = 0.12t_{CC}$.

mécanisme de rétro-diffusion inélastique par émission d'un phonon est bloqué par le principe de Pauli, et $(f_{-,inel}^{1,2})^L(E) \approx 0$. Lorsque la tension de polarisation franchit le seuil $V = \hbar\omega_0$ (Fig.6.19-b), le mécanisme précédent est activé, se traduisant par l'émergence d'un pic centré sur $E = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$ dans la fonction de distribution hors équilibre associée à un processus de rétrodiffusion inélastique par émission d'un phonon $(f_{-,inel}^{1,2})^L(E)$. La fonction de distribution associée au processus de transmission élastique $(f_{+,el}^{1,1})^R(E)$ subit un dépeuplement identique au cas $n_{in} = 0$, *c.a.d* la fonction de distribution hors équilibre après boucle auto-consistante diffère notablement de la fonction de distribution en entrée de boucle(choisie par construction de telle manière que la contribution des processus inélastiques est nulle). L'espace des phases est exploré complètement pour des tensions de polarisation $V = 0.12t_{CC} \gg \hbar\omega_0$ (Fig.6.19-c). Contrairement au cas $n_{in} = 0$, la largeur des gaps dans les facteurs de transmission-réflexion inélastique est modulée par le nombre de phonons initialement présents dans le système(multiplication par $\sqrt{2}(\sqrt{1})$ pour les processus d'émission(absorption) d'un phonon). En conclusion pour $n_{in} \geq 1$, les processus de rétro-diffusion inélastiques avec absorption d'un phonon sont toujours activés alors que ceux associés à une rétro-diffusion inélastique avec émission d'un phonon sont bloqués à basse tension de polarisation par le principe de Pauli. L'effet sur la courbe $I - V$ (voir Fig.6.18) se traduit par une saturation symétrique autour de $V \approx \hbar\omega_0$. Les courbes de transmission-réflexion inélastiques présentant un gap centré sur $E = \frac{\hbar\omega_0}{2} (-\frac{\hbar\omega_0}{2})$ et de largeur $\sqrt{n_{in} + 1}(\sqrt{n_{in}})E_g^0$ pour les processus d'émission(absorption), la courbe $I - V$ (voir Fig.6.18) commencera à saturer lorsque les états inélastiques associés seront peuplés, *c.a.d* à partir d'une tension de polarisation critique $V \approx \hbar\omega_0 - \frac{\sqrt{n_{in}+1}+\sqrt{n_{in}}}{2} E_g^0$. La saturation en courant se fait sur une plage de voltage $\delta V \approx \hbar\omega_0 + \frac{\sqrt{n_{in}+1}+\sqrt{n_{in}}}{2} E_g^0$ plus grande que dans le cas $n_{in} = 0$, et d'intensité maximale de saturation plus faible $I_{sat}^{n_{in}} \approx N_{\perp} G_0 \frac{\hbar\omega_0 - \frac{\sqrt{n_{in}+1}+\sqrt{n_{in}}}{2} E_g^0}{e}$.

6.3.2 Cas des nanotubes de carbone métalliques :

L'étude de la chaîne unidimensionnelle(voir partie précédente) nous a permis de dégager les caractéristiques essentielles des régimes de transport inélastique cohérent en présence de couplage électron-phonon optique. Nous allons calculer numériquement les mêmes propriétés de transport dans le cas des nanotubes de carbone métalliques et interpréter les courbes obtenues à l'aide de la décomposition en modes. Cette étude a été réalisée pour la première fois pour les nanotubes zigzag métalliques dans la référence [105] et pour les nanotubes armchair dans la référence [106].

Cas des nanotubes zigzag métalliques : mode longitudinal centre de zone.

Le coefficient de transmission inélastique total $T_{LR}^{n_{in}}(E)$ pour un nanotube métallique zigzag (24,0) couplé à un mode phonon optique LO centre de zone est montré figure Fig.6.20 dans le cas où $n_{in} = 0, 1$. L'interprétation de cette courbe est simple car la décomposition en modes(voir Fig.6.6) permet de se ramener au cas précédent de la chaîne unidimensionnelle, les bandes métalliques $\{q = \frac{n}{3}, \frac{2n}{3}\}$ n'étant pas couplées entre elles par l'interaction

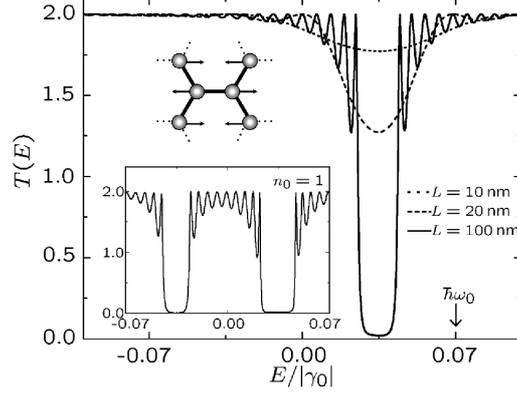


FIG. 6.20 – Facteur de transmission total pour un nanotube zigzag $(24, 0)$ couplé à un mode phonon LO , en fonction de l'énergie incidente de l'électron. Initialement $n_{in} = 0$ et on augmente progressivement la longueur du tube. Encart : Initialement $n_{in} = 1$. On choisit $\alpha_0 \approx 7 \text{ eV/\AA}$ et $\hbar\omega_0 = 0.07t_{CC}$. Adapté de la référence [105].

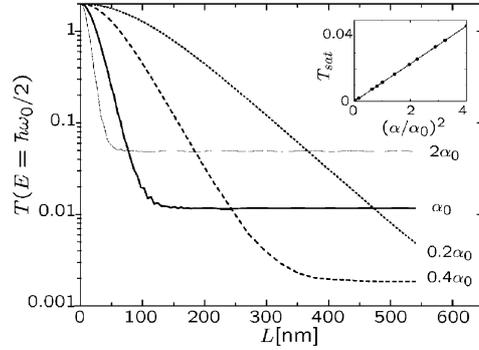


FIG. 6.21 – (I)Facteur de transmission total pour un nanotube zigzag $(24, 0)$ couplé à un mode phonon LO , en fonction de l'énergie incidente de l'électron. Initialement $n_{in} = 0$ et on augmente progressivement la longueur du tube. Dépendance de la transmission limite à $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ avec la constante de couplage électron-phonon. On choisit $\alpha_0 \approx 7 \text{ eV/\AA}$ et $\hbar\omega_0 = 0.07t_{CC}$. Adapté de la référence [105].

électron-phonon. On est ramené au cas de deux chaînes unidimensionnelles indépendantes avec des constantes de couplage $\gamma_A = -\frac{\gamma_B}{2} = -\gamma_0$. La courbe $T_{LR}^0(E)$ présente alors un gap centré sur $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ dû à une diminution du facteur de transmission élastique corrélativement avec une augmentation du facteur de réflexion inélastique par émission d'un phonon. En appliquant les résultats de la partie précédente, on trouve la largeur du gap (voir partie précédente) :

$$E_{gap} = 3\gamma_0$$

Le mécanisme de formation du gap est interprété comme une levée de dégénérescence dans l'espace de Fock (voir partie précédente). Le gap se développe de plus avec la longueur (voir Fig. 6.21) pour finir par saturer à une valeur limite de transmission $T_{sat} \propto \gamma_0^2$, due à la contribution de la composante inélastique du facteur de transmission $T_{(R2)(L0)}$. Le régime intermédiaire avant saturation correspond à une décroissance tunnel à travers le gap $T \propto e^{-\frac{L}{\xi}}$ où $\xi \propto \frac{1}{\gamma_0}$ [105]. Lorsque $n_{in} = 1$ (voir Fig. 6.20), le facteur de transmission total

$T_{LR}^{n_{in}=1}(E)$ présente un nouveau gap centré sur $E = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$ correspondant à une décroissance du facteur de transmission élastique corrélée à une augmentation du taux de réflexion inélastique dû à l'absorption d'un phonon. Le gap centré en $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ possède une largeur multipliée par $\sqrt{2}$ due à l'émission stimulée d'un phonon.

Cas des nanotubes armchair : mode bord de zone KA'_1

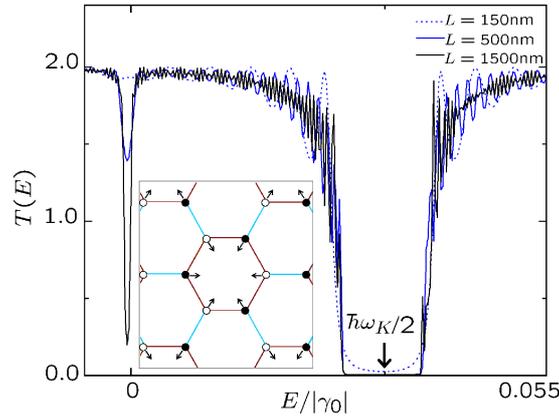


FIG. 6.22 – Facteur de transmission total pour un nanotube armchair (10, 10) couplé à un mode phonon bord de zone KA'_1 , en fonction de l'énergie incidente de l'électron. Initialement $n_{in} = 0$ et on augmente progressivement la longueur du tube. Encart : Réseau de couleur du mode phonon considéré. On choisit $\alpha_0 \approx 7 \text{ eV/\AA}$ et $\hbar\omega_K = 0.055t_{CC}$. Adapté de la référence [106].

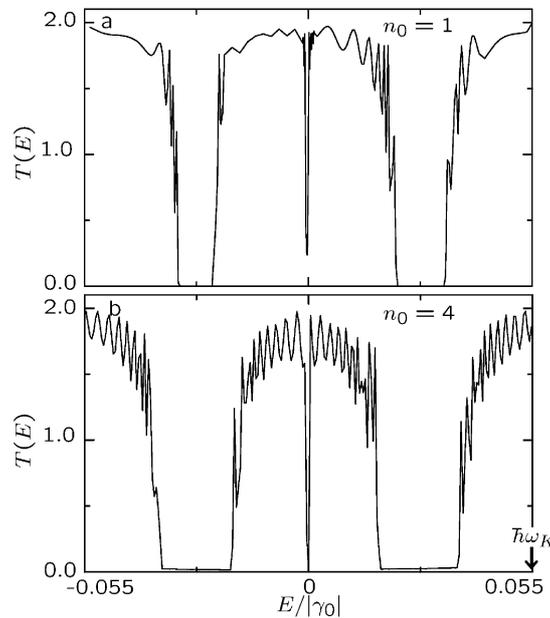


FIG. 6.23 – Facteur de transmission total pour un nanotube armchair (10, 10) couplé à un mode phonon bord de zone KA'_1 , en fonction de l'énergie incidente de l'électron. Initialement $n_{in} = 1, 4$. On choisit $\alpha_0 \approx 7 \text{ eV/\AA}$ et $\hbar\omega_K = 0.055t_{CC}$. Adapté de la référence [106].

Le cas d'un nanotube armchair (10, 10) couplé à un mode phonon bord de zone KA'_1 est plus compliqué (voir Fig.6.8). La figure Fig.6.22 montre en effet

un facteur de transmission total avec $n_{in} = 0$ présentant une physique plus riche que pour le cas de la chaîne unidimensionnelle. Tout d'abord, nous retrouvons l'émergence d'un gap centré sur $E = \frac{\hbar\omega_K}{2}$, associé comme nous le verrons par la suite à un mécanisme plus subtil de levée de dégénérescence dans l'espace de Fock (non relié à un patron de dimérisation). Par ailleurs, au voisinage du point de neutralité de charge, un mini-gap se développe, non présent dans le cas de la chaîne unidimensionnelle. Afin de pouvoir interpréter ces courbes numériques, nous allons nous appuyer sur la décomposition en modes (voir Fig.6.8). L'interaction électron-phonon ne couplant pas les modes métalliques, nous nous restreindrons au mode $q = 0$, en recherchant comme précédemment les éléments de matrice associés $\langle km|H_{e-ph}|k'n\rangle$. Pour ce faire, nous commençons par écrire le hamiltonien dans l'espace des modes sous la forme :

$$\begin{aligned}\langle pm|H_{e-ph}|p'n\rangle &= A_{pp'}B_{mn} \\ A_{pp'} &= A_{1;pp'} + A_{2;pp'} \\ A_{1;pp'} &= \gamma_{pp'}^{e-ph} \delta_{\langle p,p'\rangle} \\ A_{2;pp'} &= \gamma_{pp'}^{e-ph} \delta_{p,p'} \\ B_{m,n} &= \sqrt{n}\delta_{m;n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{m;n+1}\end{aligned}$$

Par rapport au cas du polyacétylène, on remarque que la perturbation est de période $3a$ triple du réseau initial (période initiale notée a mais valant en fait $\frac{a}{2}$) et que le couplage électron-phonon dans l'espace des modes a une composante non locale $A_{1;pp'}$ ainsi qu'une composante locale $A_{2;pp'}$. Cette dernière est due aux atomes intramailles couplés par H_{e-ph} . Afin de pouvoir préciser les mécanismes responsables des courbes de transmission totale (voir Fig.6.22), nous allons prendre la limite thermodynamique $L \rightarrow +\infty$ permettant de restaurer l'invariance par translation du système et d'utiliser la décomposition de Fourier de la figure Fig.6.8. Avec les mêmes notations que la partie précédente, on trouve :

$$\begin{aligned}A_{1;kk'} &= e^{ik'a} \sum_{p \in \mathbb{Z}} \{ \gamma_B + (-1)^p 2 \cos(p\frac{\pi}{3}) \gamma_A \} \delta_{k'-k, p\frac{2\pi}{3a}} \\ A_{2;kk'} &= \sum_{p \in \mathbb{Z}} e^{ip\frac{\pi}{3}} \{ (-1)^p \gamma_B + 2 \cos(p\frac{\pi}{3}) \gamma_A \} \delta_{k'-k, p\frac{2\pi}{3a}}\end{aligned}$$

Soit pour l'élément de matrice $\langle k1|H_{e-ph}|k'0\rangle$, en utilisant les couleurs $\gamma_A = -\frac{\gamma_B}{2} = -\gamma_0$:

$$\langle k1|H_{e-ph}|k'0\rangle = 2\gamma_0 \sum_{p \in \mathbb{Z}} [e^{ik'a} + (-1)^p e^{ip\frac{\pi}{3}}] [1 - (-1)^p \cos(p\frac{\pi}{3})] \delta_{k'-k, p\frac{2\pi}{3a}}$$

La période du couplage électron-phonon étant triple de la période du réseau initial, l'hamiltonien H_{e-ph} couplera entre eux des points k distants d'un multiple de $k_F = \frac{2\pi}{3a}$.

On représente figure Fig.6.24, le mécanisme responsable de l'apparition d'un gap à $E = \frac{\hbar\omega_K}{2}$. Comme pour le cas de la chaîne unidimensionnelle, il s'agit d'un mécanisme de levée de dégénérescence dans l'espace de Fock. Ainsi, le

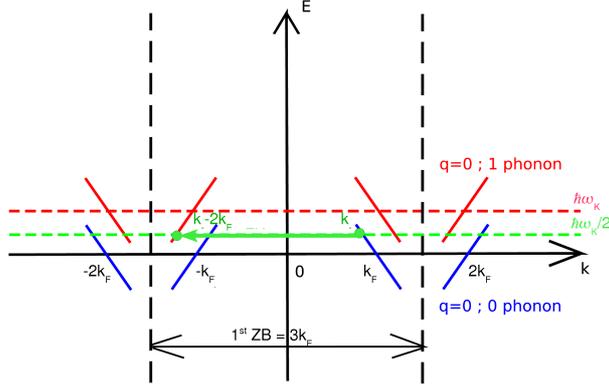


FIG. 6.24 – Mécanisme de formation du gap à $E = \frac{\hbar\omega_K}{2}$ pour un nanotube armchair couplé à un mode phonon bord de zone KA'_1 avec $n_{in} = 0$ phonon initialement dans le système. Adapté de la référence [106].

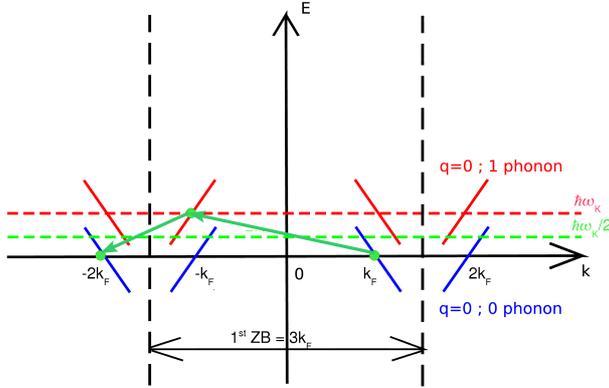


FIG. 6.25 – Mécanisme de formation du mini-gap au point de neutralité de charge pour un nanotube armchair couplé à un mode phonon bord de zone KA'_1 avec $n_{in} = 0$ phonon initialement dans le système. Adapté de la référence [106].

ket $|k_-, 0\rangle$ est dégénéré avec le ket $|k_- - 2k_F, 1\rangle$ pour $E = \frac{\hbar\omega_K}{2}$. Ces deux états sont de plus couplés par l'interaction électron-phonon, pour des raisons géométriques :

$$\begin{aligned} \langle k_- - 2k_F, 1 | H_{e-ph} | k_-, 0 \rangle &= 3e^{i\frac{2\pi}{3}} [1 + e^{-i\delta k_- a}] \gamma_0 \\ k_- &= k_F - \delta k_- \\ \delta k_- a &\approx \frac{\hbar\omega_K}{4t_{CC}} \end{aligned}$$

Le gap produit est alors de largeur donnée par :

$$\begin{aligned} E_g^{n_{in}=0} &= 2|\langle k_- - 2k_F, 1 | H_{e-ph} | k_-, 0 \rangle| \\ &= 12\gamma_0 \left| \cos\left(\frac{\delta k_- a}{2}\right) \right| \\ &\approx 12\gamma_0 \end{aligned}$$

Le mécanisme à l'origine du minigap au voisinage du point de neutralité de charge est représenté Fig.6.25. Son origine est plus subtile : un mécanisme

de rétro-diffusion élastique par émission-réabsorption d'un phonon (processus virtuel). Lors de ce processus, un ket $|k_F, 0\rangle$ est couplé à un ket $|-k_F, 1\rangle$. Ce dernier est de même couplé à un troisième ket $|-2k_F, 0\rangle$. On note les éléments de matrice correspondants :

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \langle -k_F, 1 | H_{e-ph} | k_F, 0 \rangle \\ &= 6\gamma_0 e^{i\frac{2\pi}{3}} \\ \gamma_2 &= \langle -k_F, 1 | H_{e-ph} | -2k_F, 0 \rangle \\ &= 6\gamma_0 e^{i\frac{2\pi}{3}}\end{aligned}$$

La restriction du hamiltonien total au sous-espace engendré par $\{|k_F, 0\rangle, |-k_F, 1\rangle, |-2k_F, 0\rangle\}$ s'écrit alors :

$$H = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_1^* & 0 \\ \gamma_1 & \frac{\hbar\omega_K}{2} & \gamma_2 \\ 0 & \gamma_2^* & 0 \end{bmatrix}$$

Les valeurs propres de ce hamiltonien s'écrivent, dans la limite où $\gamma_0 \ll \hbar\omega_K$:

$$\begin{aligned}E_0 &= 0 \\ E_+ &= \hbar\omega_K + \frac{|\gamma_1|^2 + |\gamma_2|^2}{\hbar\omega_K} \\ E_- &= -\frac{|\gamma_1|^2 + |\gamma_2|^2}{\hbar\omega_K}\end{aligned}$$

Le système présente donc un gap centré sur $E \approx -\frac{|\gamma_1|^2 + |\gamma_2|^2}{2\hbar\omega_K}$, de largeur $E_g \approx \frac{|\gamma_1|^2 + |\gamma_2|^2}{\hbar\omega_K}$. En remplaçant par les valeurs des éléments de matrice, on trouve que le minigap se développe à une énergie cinétique légèrement négative $E \approx -36\frac{\gamma_0^2}{\hbar\omega_K}$ et a pour largeur $E_g \approx 72\frac{\gamma_0^2}{\hbar\omega_K}$ (processus du deuxième ordre). Il est intéressant de remarquer que ce processus est absent dans le cas d'un couplage au mode LO , car les éléments de matrice correspondants sont strictement nuls (règles de sélection associées à la symétrie du mode). Sur la figure Fig.6.23, le facteur de transmission totale avec $n_{in} = 1, 4$ phonons initialement dans le système présente un gap à $E = -\frac{\hbar\omega_K}{2}$, associé de même à un processus d'absorption d'un mode phonon. Le gap obtenu à $E = \frac{\hbar\omega_K}{2}$ est d'autant plus large que le nombre de phonons initialement dans le système est grand (émission stimulée).

Cas des nanotubes armchairs : mode longitudinal centre zone

La figure Fig.6.26-c la courbe de transmission totale pour un tube armchair (10, 10) couplé à un mode phonon centre de zone LO avec $n_{in} = 0$ phonon initialement dans le système. De la même manière que pour le cas d'un tube zigzag couplé à un mode LO , on trouve l'émergence d'un gap se développant avec la longueur du tube, à une énergie $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$. L'origine de ce gap est aussi associé à une levée de dégénérescence dans l'espace de Fock. Le mécanisme précis peut être trouvé à partir de la décomposition en modes effectuée dans la limite où la longueur du système devient infinie, restaurant l'invariance par translation du problème. On effectue donc la transformée

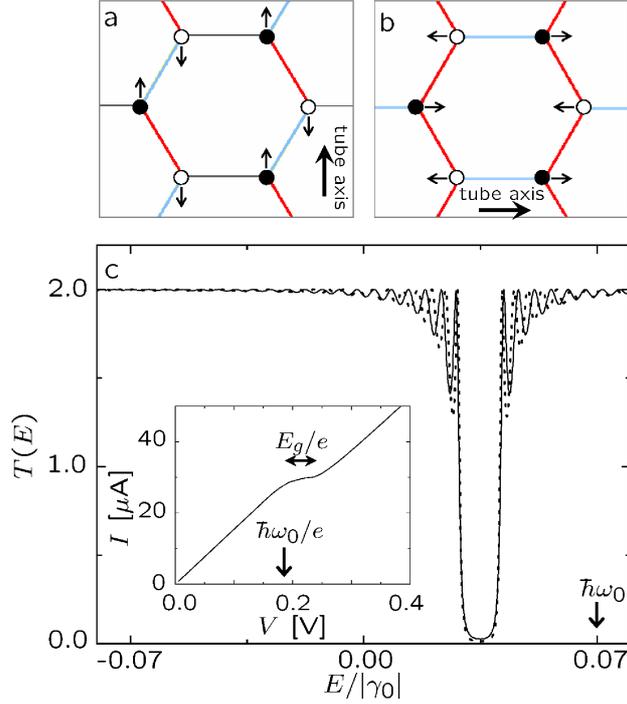


FIG. 6.26 – Réseau coloré pour un mode phonon optique centre de zone LO , pour le cas d'un tube armchair(a) et zigzag(b). (c) Transmission totale en fonction de l'énergie cinétique de l'électron incident en présence de couplage au mode LO avec $n_{in} = 0$ phonon initialement dans le système. La ligne pleine est le cas d'un tube (10, 10), alors que la ligne pointillée celui d'un tube (24, 0). En encart, la courbe $I - V$ correspondante. Adapté de la référence [106].

de Fourier de la figure Fig.6.7, en remarquant que la perturbation associée au couplage électron-phonon est de même période que la période du réseau initial, notée a :

$$\begin{aligned} \langle q = n; k, 0 | H_{e-ph} | q = 0; k', 1 \rangle &= \gamma_0 \sqrt{3} e^{ik'a} \sum_{q \in \mathbb{Z}} \delta_{k' - k, q \frac{2\pi}{a}} \\ \langle q = 0; k, 0 | H_{e-ph} | q = n; k', 1 \rangle &= -\gamma_0 \sqrt{3} e^{ik'a} \sum_{q \in \mathbb{Z}} \delta_{k' - k, q \frac{2\pi}{a}} \end{aligned}$$

Le hamiltonien H_{e-ph} couple les bandes entre elles (processus inter-bandes). Avec les mêmes notations que dans la partie précédente, le ket $|q = 0; k_-, 0\rangle$ est dégénéré avec le ket $|q = n; k_-, 1\rangle$ pour l'énergie $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$. Le couplage électron-phonon lève la dégénérescence de ces deux points et produit un gap centré sur $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$, de largeur $E_g^{n_{in}=0} = 2\gamma_0\sqrt{3}$. Contrairement au cas précédent, aucun mini-gap n'est présent au voisinage du point de neutralité de charge. Cela est relié au fait que les éléments de matrice associés à ce processus sont strictement nuls.

Cas des nanotubes de chiralité quelconque : mode bord de zone KA'_1

La figure Fig.6.27 présente un bilan des mécanismes de levée de dégénérescence dans l'espace de Fock responsables de l'émergence de gaps au voisinage du

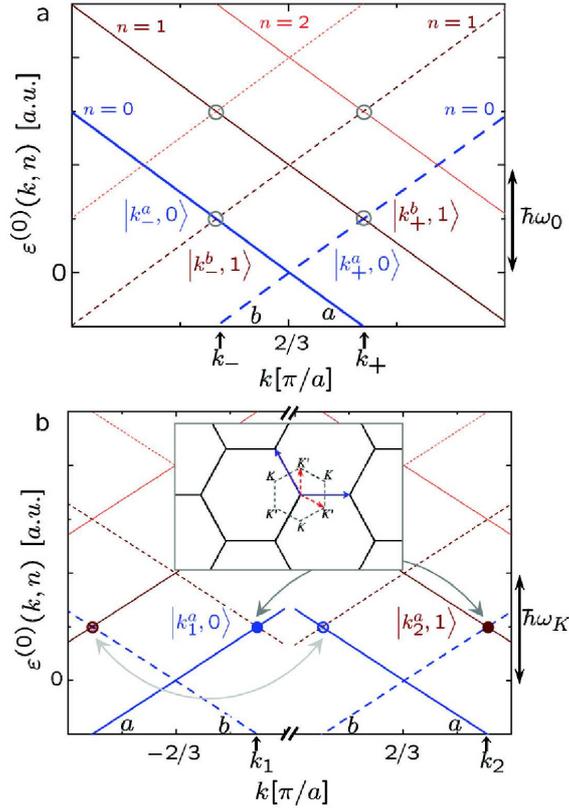


FIG. 6.27 – Relations de dispersion en l'absence de couplage électron-phonon. Les processus responsables de l'ouverture d'un gap au voisinage du point de neutralité de charge sont représentés pour le cas d'un nanotube armchair et un couplage au mode phonon (a) centre de zone LO et (b) bord de zone KA'_1 . En encart le réseau réciproque du graphène, correspondant au réseau coloré du mode phonon KA'_1 . Adapté de la référence [106].

point de neutralité de charge, pour le cas des tubes armchair. Le cas du couplage à un mode phonon bord de zone KA'_1 est aisément généralisable à tous les nanotubes métalliques (n_1, n_2) (avec $n_1 - n_2 \equiv 0[3]$) chiraux. Sur la figure Fig.6.9 sont représentés le réseau réciproque du graphène ainsi que le réseau coloré associé au mode phonon KA'_1 avant repliement de zone. En présence de couplage électron-phonon, le réseau coloré correspondant, commensuré au réseau initial, couple les points $\{\vec{K}, \vec{K}'\}$ entre eux indépendamment de la chiralité du tube considéré (voir l'argument de symétrie de la partie précédente). Après repliement de zone, ces points se transforment en $\{k(\vec{K}), k(\vec{K}')\}$ distants entre eux de :

$$k(\vec{K}) - k(\vec{K}') = \frac{2\pi}{\sqrt{3}\|\vec{C}_h\|}(n_1 + n_2)$$

$$\vec{C}_h = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$$

où \vec{C}_h est le vecteur chiral du tube métallique choisi. L'interaction électron-phonon va donc pouvoir coupler des points k entre eux avec un nombre différent de phonons dans le système. Le mécanisme de levée de dégénérescence associé à l'émergence d'un gap à $E = \frac{\hbar\omega_K}{2}$ est donc commun à tous les tubes métalliques couplés à un mode bord de zone KA'_1 .

6.3.3 Caractéristiques I-V :

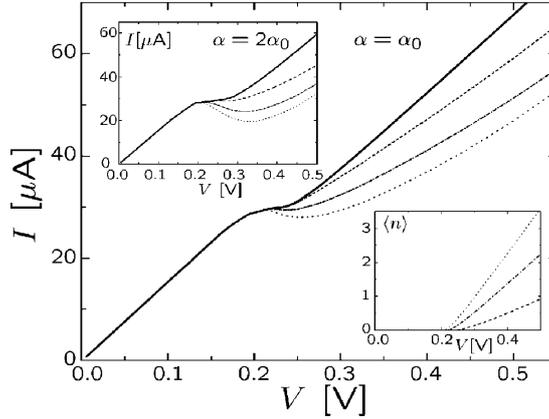


FIG. 6.28 – Courbe I-V pour un nanotube zigzag (24, 0) de 150 nm soumis à l’interaction électron-phonon avec un mode longitudinal centre de zone LO . La constante $\alpha_0 = 7 \text{ eV}/\text{\AA}$. La ligne pleine correspond à $n_{in} = 0$ phonon initialement dans le système. Les lignes pointillées correspondent à un nombre moyen de phonon dans le système décrit par une population thermique, dont la dépendance $\langle n \rangle(V)$ est montrée en encart. Adapté de la référence [105].

On représente figure Fig.6.28 la courbe $I - V$ pour un nanotube zigzag (24, 0) de 150 nm couplé à un mode phonon optique LO centre de zone. Comme dans le cas de la chaîne unidimensionnelle, lorsque $n_{in} = 0$ (courbe pleine), la caractéristique $I - V$ présente une saturation lorsque la tension de polarisation atteint la valeur $V = \frac{\hbar\omega_0}{e}$, l’intensité de saturation étant donnée par $I_{sat} = N_{\perp}G_0 \frac{\hbar\omega_0}{e}$. En dehors de cette saturation le régime de transport est balistique, de pente $N_{\perp}G_0$ où N_{\perp} . Nous interprétons cette courbe $I - V$ de la même manière que pour la chaîne unidimensionnelle. A faible tension de polarisation ($V < \frac{\hbar\omega_0}{e}$), le processus inélastique de réflexion avec émission d’un phonon est bloqué par le principe de Pauli (à $T = 0 \text{ K}$, avec $n_{in} = 0$, il n’y a pas de possibilité d’absorption d’un phonon). Le régime de transport est alors balistique, avec $I \approx N_{\perp}G_0V$. Lorsque $V \in [\frac{\hbar\omega_0}{e}, \frac{\hbar\omega_0}{e} + \frac{E_g^{(0)}}{e}]$, l’espace des phases est assez large pour permettre de peupler les états subissant un mécanisme de réflexion inélastique par émission d’un phonon. Ce mécanisme, caractérisé par l’émergence d’un gap à $E = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ dans le facteur de transmission total $T_{RL}^{n_{in}}(E)$ du système à un électron se traduit par une saturation dans l’observable $I - V$, activée sur une plage de voltage correspondant à la largeur du gap $E_g^{(0)}$. Lorsque $V > \frac{\hbar\omega_0}{e} + \frac{E_g^{(0)}}{e}$, tous les états correspondant à ce mécanisme inélastique ont été peuplés, et le régime de transport redevient balistique, avec la même pente $N_{\perp}G_0$ dans la courbe $I - V$. La présence d’un gap dans la courbe de transmission totale ne correspond donc pas à proprement parler à un état d’équilibre thermodynamique du système, *c.a.d* la dynamique du champ de phonon n’est pas gelée. Lorsque le système est conduit hors équilibre, en franchissant un seuil de tension imposé par le principe de Pauli, un tel mécanisme inélastique est activé, se traduisant par une saturation dans la courbe $I - V$. Nous emploierons donc la terminologie de “gap hors équilibre” dans le spectre à une particule, plutôt que de “gap”. Une estimation de la saturation observée donne pour le mode LO concerné $E_g^{(0)} \approx 32 \text{ meV}$ [105], observable à température modérée. Les deux modes optiques de haute symétrie LO ainsi que KA'_1 , n’entrent pas en compétition.

Ceci se traduit sur la courbe $I - V$ par l'émergence de deux saturations à $V = \frac{\hbar\omega_0}{e}$ et $V = \frac{\hbar\omega_K}{e}$. Ces deux saturations sont nettement séparées, car $\hbar\omega_0 - \hbar\omega_K \approx 40 \text{ meV} > E_g^{(0)}$ [106]. L'effet d'une population thermique de phonons est montrée sur la figure Fig.6.28 empruntée à la référence[105]. On suppose une population de phonons peuplée selon la distribution de Bose $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_0/kT_{eff}(V)} - 1}$, où la température effective $kT_{eff}(V)$ est choisie non nulle et proportionnelle à V pour $V > \hbar\omega_0$. Pour certains choix de la pente (10, 20, 30 kK/V), la courbe $I - V$ peut admettre une conductance différentielle négative[105]. Dans une situation où le taux de thermalisation de la population de phonons est faible, l'effet hors équilibre mentionné ci-dessus est augmenté (largeur des gaps hors équilibre augmentée). Une mesure expérimentale de transport et de diffusion Raman sur un tube suspendu devrait pouvoir révéler cet effet[106].

6.4 Conclusion :

Nous avons étudié dans cette partie l'interaction électron-phonon dans les nanotubes de carbone métalliques couplés à des modes phonons optiques de haute symétrie. Cette interaction est non perturbative et induit des effets sur les propriétés de transport à haute tension de polarisation, lorsqu'un seuil minimal d'énergie (de l'ordre de l'énergie du mode phonon) est fournie au système pour induire des transitions inélastiques. Nous avons montré comment la décomposition en mode dans l'espace de Fock pouvait rendre compte de manière élégante des mécanismes inélastiques induits dans le système. Le modèle utilisé contient les ingrédients essentiels inhérents à la physique de la transition de Peierls-Fröhlich : mécanisme faisant intervenir la dynamique du champ de phonon sélectionné de manière non perturbative (et donc au delà de toute approximation adiabatique de type Born-Oppenheimer ou règle d'or de Fermi), prise en compte des échanges d'énergie entre électrons et phonons de haute symétrie (processus d'émission-absorption de phonons), calcul variationnel d'un effet collectif (donc en dehors de tout traitement de type champ moyen) et conséquences observables non triviales lorsque le système est placé hors d'équilibre.

Les questions ouvertes concernent le rôle de l'interaction coulombienne, rôle nécessaire pour coupler les ondes de densité de charge électroniques aux modes phonons sélectionnés. La question de la détermination de la population stationnaire hors-équilibre des modes phonons de haute symétrie considérés est aussi une question ouverte.

Chapitre 7

Conclusion :

Dans cette thèse, nous avons étudié quelques aspects des propriétés de transport émergeant au sein des nanotubes de carbone métalliques. Malgré une structure électronique et vibrationnelle simples, nous avons montré que les régimes de transport se développant avec la longueur du tube présentaient une grande richesse, témoignant de la sensibilité de ces matériaux à une asymétrie/un défaut de leur structure et à la présence d'interaction avec un environnement ou un champ extérieur. En particulier, la modélisation du potentiel microscopique de désordre induit par une distribution aléatoire d'impuretés d'azote ou de bore (voir Partie III), nous a permis de calculer numériquement les lois d'échelles de la conductance dans un régime cohérent. Une étude systématique des propriétés statistiques de la conductance nous a permis de mieux caractériser les régimes de transport associés, ainsi que d'extraire les longueurs d'échelles correspondantes (libre parcours moyen élastique et longueur de localisation). Nous avons pu déconvoluer les effets de structure de bandes des effets d'interférence quantiques (collisions multiples sur le potentiel de désordre) et montrer que les propriétés de transport sont fortement contraintes par la basse dimensionnalité et la géométrie particulière des nanotubes. Dans certaines fenêtres spectrales cependant, un régime dominé par l'effet du désordre (localisation forte) peut être retrouvé, régime présentant des caractéristiques universelles fonctions uniquement de la classe de symétrie du hamiltonien désordonné, et non du détail microscopique de ce dernier. Ce régime universel, obtenu lorsque le système a pu explorer tout son espace des phases, peut être analysé à l'aide de la théorie des matrices aléatoires. L'étude des nanotubes dopés a été complétée dans la partie IV de la thèse, où l'influence d'un champ magnétique statique et uniforme sur les propriétés de transport a pu être caractérisée. En présence d'un tel champ, le spectre électronique résulte d'une compétition entre la périodicité imposée par le réseau et l'intensité du champ magnétique appliqué. La structure de bande est alors fortement modulée par le champ : un champ magnétique parallèle à l'axe du tube génère une ouverture-fermeture périodique d'un gap au point de neutralité de charge (oscillation Aharonon-Bohm) alors qu'un champ perpendiculaire à l'axe du tube va générer des bandes d'énergies de Landau, dont la signature au point de neutralité de charge est une divergence de la densité d'états électronique. Ces phénomènes étudiés numériquement sont confrontés à des mesures expérimentales sous fort champ magnétique (à l'interprétation desquelles nous avons eu la chance de participer) effectuées dans un régime de transport balistique (dominé par les effets de structure de bandes). Pour terminer, nous avons exploré dans la partie V l'effet de l'interaction électron-

phonon sur les propriétés de transport inélastique cohérent au sein des nanotubes de carbone métalliques. La faible dimensionnalité des tubes induit une instabilité de Peierls-Fröhlich pour la structure électronique couplée à une instabilité de Kohn pour la structure vibrationnelle, à l'origine d'un mécanisme de sélection de modes phonons optiques de haute symétrie. Ces modes, extraits du continuum ont une action non perturbative sur la structure électronique, ouvrant des gaps hors-équilibre dans le facteur de transmission total, gaps associés à l'activation de mécanismes de rétro-diffusions inélastiques par émission ou absorption d'un phonon. Nous avons calculé les propriétés de transport correspondantes dans l'espace de Fock électron-phonon, en prenant pleinement en compte la dynamique quantique du mode phonon considéré (au delà de toute approximation adiabatique ou du domaine d'applicabilité de la règle d'or de Fermi). La signature de ces gaps est activée hors équilibre, lorsqu'une tension de polarisation minimale est appliquée, tension correspondant à l'énergie du mode phonon considéré.

De nombreux points restent cependant à explorer. En ce qui concerne les propriétés de transport des nanotubes métalliques désordonnés, l'hypothèse implicite sur laquelle se fonde notre étude peut être discutée. Notamment, le rôle d'un environnement et/ou de l'interaction électron-électron doit être pris en compte. Cette question difficile pourrait dans un premier temps être abordée de manière phénoménologique en introduisant une longueur de cohérence de phase et une contribution incohérente au transport. La prise en compte de l'interaction électron-électron dans le problème de la localisation forte est probablement beaucoup plus délicate, du fait de la basse dimensionnalité des nanotubes métalliques au voisinage du point de neutralité de charge. En ce qui concerne le couplage inélastique aux modes phonons optiques, la question du traitement couplé de la dynamique du réseau et de la charge électronique en régime cohérent reste ouverte. Un modèle plus élaboré doit être mis en place pour induire la rétro-action de la structure électronique sur la structure vibrationnelle, et permettre le calcul auto-consistant du hamiltonien de couplage électron-phonon, ainsi que celui de la distribution stationnaire de phonons hors équilibre. Ce problème est difficile, car cette distribution dépend du taux de thermalisation du système (et donc de la présence d'un environnement) ainsi que de la densité de charge électronique (donc de l'interaction coulombienne) fortement couplée au mode phonon de haute symétrie considéré. Nous espérons avoir l'opportunité un jour de pouvoir poursuivre l'exploration d'un tel sujet, passionnant, mais dont on ne sait *“si les problèmes associés sont bien posés ou même s'il existe une solution”*.

Chapitre 8

Appendices.

Renormalization as a parametrization of our ignorance.
A. Zee. **Quantum Field Theory in a Nutshell.**

8.1 Méthode de décimation : groupe de renormalisation dans l'espace réel.

On présente dans cette partie une méthode numérique de calcul des fonctions de Green (fonctions de Green de surface et fonction de Green non diagonale d'un système), basée sur un schéma itératif dans l'espace réel. Cette méthode d'ordre N (le coût numérique de la méthode augmentant linéairement avec la longueur du système), développée dans les références [130, 10], permet d'exploiter judicieusement la nature tridiagonale par bloc de la matrice hamiltonienne.

8.1.1 Calcul de la fonction de Green non diagonale : énoncé du problème.

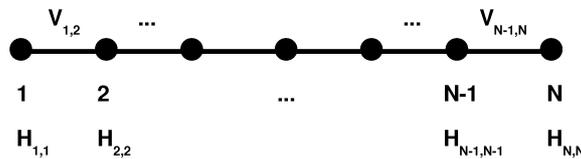


FIG. 8.1 – Système quasi-unidimensionnel étudié, constitué de N hamiltoniens intra-couches couplés par le biais de $N - 1$ hamiltoniens inter-couches.

On s'intéresse dans cette partie à un hamiltonien tridiagonal par bloc, constitué de N couches caractérisées par des hamiltoniens intra-couches $H_{i,i}$ de dimension $N_{couche} \times N_{couche}$ et couplés entre eux par des hamiltoniens inter-couches $V_{i,i+1}$ (voir Fig.8.1). Le hamiltonien total de dimension $N_{couche}N \times N_{couche}N$ s'écrit alors :

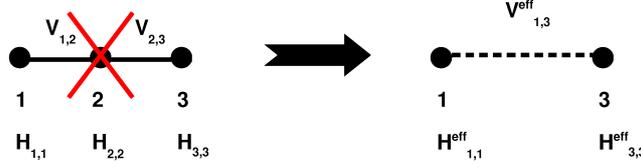


FIG. 8.2 – Système étudié constitué de $N = 3$ hamiltoniens intra-couches couplés par le biais de 2 hamiltoniens inter-couches. Décimation de la deuxième couche et obtention d'un hamiltonien effectif à deux couches.

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} H_{1,1} & V_{1,2} & 0 & \cdots & & \\ V_{2,1} & H_{2,2} & V_{2,3} & 0 & \cdots & \\ & & \cdots & & & \\ & & & \cdots & & \\ 0 & \cdots & & & H_{N-1,N-1} & V_{N-1,N} \\ 0 & \cdots & & & V_{N,N-1} & H_{N,N} \end{bmatrix}$$

Le calcul du facteur de transmission nécessite le calcul de la composante non diagonale de la fonction de Green (voir partie suivante) :

$$G_{1N}(E) = \langle 1 | \{ E\mathbb{I} - \mathcal{H} \}^{-1} | N \rangle$$

calcul nécessitant d'inverser l'opérateur $E\mathbb{I} - \mathcal{H}$. Lorsque la taille du système augmente, la procédure devient instable et le coût numérique de l'inversion augmente proportionnellement à $N_{couche}^2 N^2$. On remarquera de plus, que la nature tridiagonale par bloc du hamiltonien entraîne la présence de nombreux zéros dans la matrice, *c.a.d* de nombreux degrés de liberté ne sont pas pertinents pour le calcul des observables. Nous allons donc dériver une procédure récursive systématique de décimation de ces degrés de liberté non pertinent, en se basant sur une méthode de renormalisation dans l'espace réel.

8.1.2 Algorithme de décimation d'ordre N :

Premier cas simple : $N = 2$.

On considère le premier cas simple $N = 2$ (cas minimal). La matrice à inverser pour obtenir la résolvante est :

$$EId - \mathcal{H} = \begin{bmatrix} E - H_{1,1} & -V_{1,2} \\ -V_{2,1} & E - H_{2,2} \end{bmatrix}$$

On écrit pour cela, par définition de la résolvante :

$$(E\mathbb{I} - \mathcal{H})G(E) = \mathbb{I}$$

Après projection, on obtient le système :

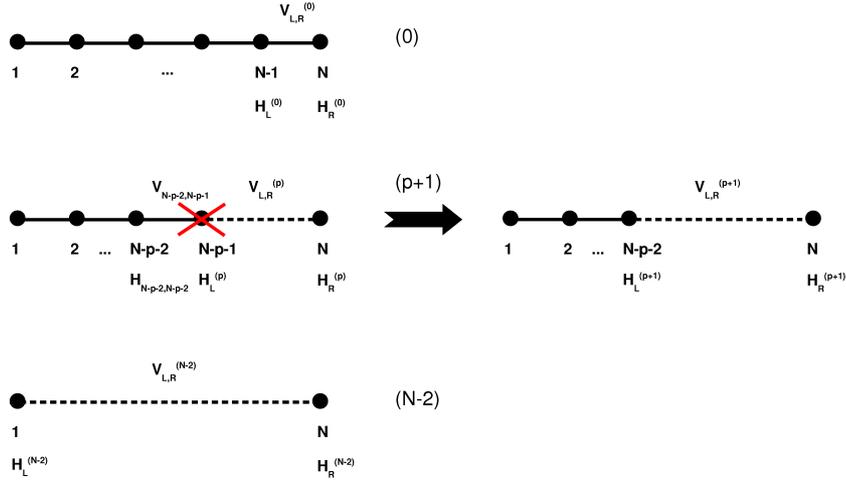


FIG. 8.3 – Algorithme de décimation des $N - 2$ couches intermédiaires entre la couche de gauche(1) et celle de droite(N). On représente graphiquement l'étape d'initialisation(haut) puis l'étape $p + 1$ connaissant l'étape p , ainsi que la dernière étape $N - 2$ produisant un hamiltonien effectif de dimension $2N_{couche} \times 2N_{couche}$ dépendant de l'énergie.

$$\begin{cases} (E - H_{11})G_{12} - V_{12}G_{22} = 0 \\ -V_{21}G_{12} + (E - H_{22})G_{22} = 1 \end{cases}$$

Il est alors aisé d'éliminer la composante G_{22} du problème et d'exprimer la matrice G_{12} de dimension $N_{couche} \times N_{couche}$:

$$G_{12}(E) = \{E\mathbb{I} - H_{11} - V_{12} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{22}} V_{21}\}^{-1} V_{12} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{22}}$$

Par la suite, pour le cas $N \geq 2$, on cherchera à ce ramener à un problème effectif avec $N = 2$, aisément inversible.

Second cas simple : $N = 3$.

On considère le cas $N = 3$ (voir Fig.8.2). Afin d'exprimer la fonction de Green non diagonale $G_{13}(E)$, on cherche à ce ramener au cas précédent $N = 2$ en éliminant les degrés de liberté associés à la couche 2. Pour ce faire, nous allons construire un hamiltonien effectif en projetant l'équation de Schrödinger indépendante du temps $(E\mathbb{I} - \mathcal{H})|\Psi\rangle = 0$:

$$\begin{bmatrix} E - H_{1,1} & -V_{1,2} & 0 \\ -V_{2,1} & E - H_{2,2} & -V_{2,3} \\ 0 & -V_{3,2} & E - H_{3,3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_2\rangle \\ |\Psi_3\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |0\rangle \\ |0\rangle \\ |0\rangle \end{bmatrix}$$

Il est aisé d'exprimer Ψ_2 en fonction des deux autres composantes et d'obtenir l'équation de Schrödinger effective :

$$\begin{aligned} (E\mathbb{I} - \mathcal{H}_{eff}(E))|\tilde{\Psi}\rangle &= 0 \\ |\tilde{\Psi}\rangle &= \begin{bmatrix} |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_3\rangle \end{bmatrix} \end{aligned}$$

où le hamiltonien effectif est de dimension $2N_{couches} \times 2N_{couches}$ et dépend de l'énergie E :

$$\mathcal{H}_{eff}(E) = \begin{bmatrix} H_{1,1} + V_{1,2} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{2,2}} V_{2,1} & V_{1,2} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{2,2}} V_{2,3} \\ V_{3,2} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{2,2}} V_{2,1} & H_{3,3} + V_{3,2} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{2,2}} V_{2,3} \end{bmatrix}$$

Les degrés de libertés associés à la couche 2 ont été éliminés et les hamiltoniens de couches 1 et 3 renormalisés par le couplage à la couche 2. Il est alors aisé d'utiliser la partie précédente pour calculer la composante non diagonale de la fonction de Green :

$$G_{13}(E) = \left\{ E\mathbb{I} - H_{11} - V_{12} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{22}} V_{21} - V_{13} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{33} - V_{32} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{22}} V_{23}} V_{31} \right\}^{-1} \\ \times V_{12} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{22}} V_{23} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{33} - V_{32} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_{22}} V_{23}}$$

Ce faisant, on observe que cette fonction de Green s'obtient en développant le hamiltonien en fraction continue (le système étant fini, le résultat ci-dessus est exact, *c.a.d* il n'est pas nécessaire de tronquer le développement à un ordre donné).

Cas général : $N \geq 2$.

Dans le cas général ($N \geq 2$), on dérive l'algorithme de la procédure itérative permettant de se ramener à un système effectif de dimension $2N_{couches} \times 2N_{couches}$, en éliminant les degrés de liberté associés aux couches $2, \dots, N - 2$ (voir Fig.8.3). Cette procédure est définie par récurrence et s'implémente bien de manière numérique. On commence par initialiser la procédure (voir Fig.8.3-haut) :

$$\begin{cases} H_L^{(0)} = H_{N-1, N-1} \\ H_R^{(0)} = H_{N, N} \\ V_{LR}^{(0)} = V_{N-1, N} \\ V_{RL}^{(0)} = V_{N, N-1} \end{cases}$$

où l'indice $L(R)$ se réfère à la couche gauche(droite) du hamiltonien effectif de dimension $2N_{couches} \times 2N_{couches}$. A l'étape numéro $p \in [[0, N - 3]]$, p couches ont été éliminées, donnant naissance à un hamiltonien effectif dépendant de l'énergie :

$$\mathcal{H}_{eff}(E) = \begin{bmatrix} H_L(E) & V_{LR}(E) \\ V_{RL}(E) & H_R(E) \end{bmatrix}$$

A l'étape $p+1$, on élimine les degrés de liberté associés à la couche $N - (p+1)$, obtenant un hamiltonien effectif renormalisé contenant $N - p - 2$ couches et donné par la relation de récurrence (voir Fig.8.3-milieu) :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_L^{(p+1)}(E) = H_{N-p-2, N-p-2} + V_{N-p-2, N-p-1} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_L^{(p)}(E)} V_{N-p-1, N-p-2} \\ H_R^{(p+1)}(E) = H_R^{(p)}(E) + V_{RL}^{(p)}(E) \frac{1}{E\mathbb{I} - H_L^{(p)}(E)} V_{LR}^{(p)}(E) \\ V_{LR}^{(p+1)}(E) = V_{N-p-2, N-p-1} \frac{1}{E\mathbb{I} - H_L^{(p)}(E)} V_{LR}^{(p)}(E) \\ V_{RL}^{(p+1)}(E) = V_{RL}^{(p)}(E) \frac{1}{E\mathbb{I} - H_L^{(p)}(E)} V_{N-p-1, N-p-2} \end{array} \right.$$

La dernière étape est celle pour laquelle la couche numéro 2 est décimée, et les degrés de liberté associés aux $N - 2$ couches intermédiaires auront été éliminés (voir Fig.8.3-bas). Le hamiltonien final obtenu est de dimension $2N_{couches} \times 2N_{couches}$ avec $L = 1$ et $R = N$. La procédure de décimation dans l'espace réel permet donc d'éliminer les degrés de liberté non pertinents du problème en obtenant une équation de Schrödinger effective (non linéaire avec l'énergie) de dimensionnalité réduite (la dépendance en énergie des coefficients de la matrice prend en compte de manière exacte le couplage aux couches décimées). Cette procédure, stable numériquement, remplace l'inversion de la matrice hamiltonienne totale, par $N - 2$ inversions de matrices de dimension réduite $N_{couches} \times N_{couches}$. Le coût numérique augmente linéairement avec N (coût numérique de l'ordre de $N_{couche}^2 N$). Ceci justifie le nom de la méthode : "méthode de calcul des fonctions de Green d'ordre N ". Cette méthode est employée tout le long de la thèse, pour mener à bien les calculs numériques de facteurs de transmission.

8.1.3 Self-énergies des électrodes :

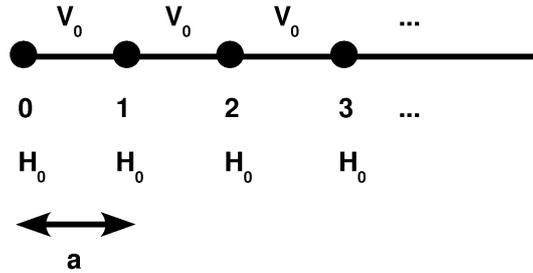


FIG. 8.4 – Système étudié constitué d'une chaîne semi-infinie de période a , contenant un hamiltonien intra-couche H_0 et un hamiltonien inter-couche V_0 dans la maille élémentaire.

Première étape de la transformation du groupe de renormalisation :

On s'intéresse (voir Fig.8.4) à un hamiltonien périodique semi-infini de période a constitué de hamiltoniens intra-couches H_0 et de hamiltoniens inter-couches V_0 . On cherche à déterminer une procédure numérique de calcul de

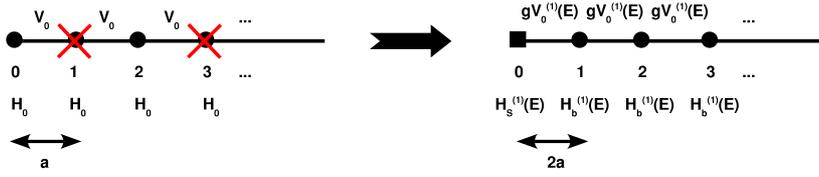


FIG. 8.5 – Premier pas de la transformation du groupe de renormalisation. Les couches impaires sont décimées et les couches paires renormalisées. Le hamiltonien effectif obtenu est de période double du réseau initial $2a$.

la self-énergie retardée d'électrode notée $\Sigma_L^{(R)}(E) = \Delta_L^{(R)}(E) - i\Gamma_L^{(R)}(E)$ (self-énergie intervenant dans le calcul du facteur de transmission). Formellement, cette matrice est solution de l'équation de Dyson (correspondant au développement en fraction continue de la self-énergie) :

$$\Sigma_L^{(R)}(E) = V_0 \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_0 - \Sigma_L^{(R)}(E)} V_0^\dagger$$

où le choix de la solution retardée est faite en prenant la limite $E^+ = E + i\eta$ avec $\eta \rightarrow 0^+$. La self-énergie n'est pas une matrice hermitienne du fait du passage à la limite thermodynamique. Ce dernier est pathologique (absence de convergence uniforme avec le nombre N de couches considérées), et l'on doit à cet effet respecter l'ordre des limites $\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow +\infty} \neq \lim_{N \rightarrow +\infty} \lim_{\eta \rightarrow 0^+}$. La résolution analytique de l'équation de Dyson n'est possible que dans certains cas (chaîne unidimensionnelle ou décomposition en modes pour les nanotubes achiraux). En règle générale, il est nécessaire de trouver une procédure numérique de résolution de cette dernière. Pour cela, nous allons nous baser sur l'application successive de transformations du groupe de renormalisation associé à un doublement du pas du réseau (on retrouve les idées développées dans la référence [131]). L'idée essentielle de la procédure est illustrée pour la première étape sur la figure Fig.8.5. On commence par décimer toutes les couches impaires du système semi-infini. On obtient finalement un hamiltonien effectif dépendant de l'énergie, et correspondant à un système périodique de période double du réseau initial $2a$. Les couches paires après décimation sont renumérotées par ordre croissant. On obtient pour toutes les couches d'indice supérieur à 1 le hamiltonien effectif de bulk $H_b^{(1)}(E)$, alors que pour la couche d'indice 0 (couche de bord), on obtient le hamiltonien effectif de surface $H_s^{(1)}(E)$. Les termes de couplage inter-couches sont modifiés en des termes de couplage effectif de la gauche (droite) vers la droite (gauche) $gV_0^{(1)}(E)$ ($dV_0^{(1)}(E)$). En s'appuyant sur la méthode de décimation développée dans le paragraphe précédent, on montre simplement que :

$$\begin{aligned}
gV_0^{(1)}(E) &= V_0 \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_0} V_0 \\
dV_0^{(1)}(E) &= V_0^\dagger \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_0} V_0^\dagger \\
H_S^{(1)}(E) &= H_0 + \Sigma_L^{(1)}(E) \\
H_b^{(1)}(E) &= H_S^{(1)}(E) + \Sigma_R^{(1)}(E) \\
\Sigma_L^{(1)}(E) &= V_0 \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_0} V_0^\dagger \\
\Sigma_R^{(1)}(E) &= V_0^\dagger \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_0} V_0
\end{aligned}$$

où l'on a introduit les self énergies $\Sigma_{L(R)}^{(1)}(E)$, constituant le premier terme non nul du développement de la self énergie en perturbations (fractions continues). Il est intéressant de noter que $dV_0^{(1)}(E) \neq gV_0^{(1)\dagger}(E)$, *c.a.d* le hamiltonien obtenu n'est pas hermitien à cause de la petite partie imaginaire $i\eta$ introduite.

Initialisation de la transformation du groupe de renormalisation :

On dérive une procédure récursive (itérative) de calcul de la self énergie. L'initialisation de la procédure est faite en posant pour l'étape $p = 0$:

$$\begin{aligned}
gV_0^{(0)}(E) &= V_0 \\
dV_0^{(0)}(E) &= V_0^\dagger \\
H_S^{(0)}(E) &= H_b^{(0)}(E) = H_0 \\
\Sigma_L^{(0)}(E) &= \Sigma_R^{(0)}(E) = 0
\end{aligned}$$

Cette étape correspond au hamiltonien initial de période a . L'étape $p = 1$ correspondant au hamiltonien de période double ($2a$) est décrite ci-dessus. La procédure est alors définie par récurrence, lorsque l'on passe de l'étape p à l'étape $p + 1$.

Etape numéro $p + 1$ de la transformation du groupe de renormalisation :

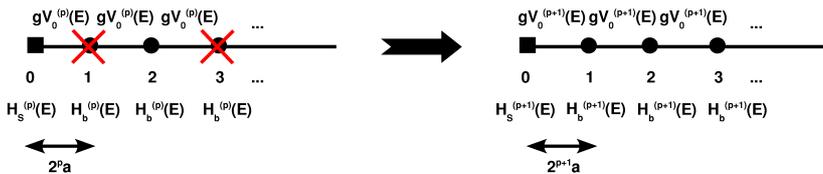


FIG. 8.6 – Etape $p + 1$ de la renormalisation pour laquelle la période effective du réseau devient $2^{p+1}a$. Les couches impaires sont décimées et les couches paires restantes renormalisées.

On suppose que l'étape $p \in \llbracket 0, p_f - 1 \rrbracket$ transforme le hamiltonien initial en un hamiltonien effectif périodique semi-infini de période $2^p a$ (voir Fig.8.6). Ce

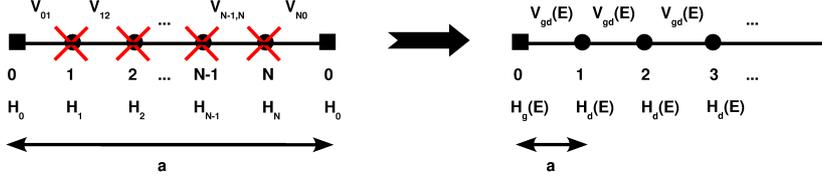


FIG. 8.7 – Initialisation de la procédure pour un hamiltonien périodique de période a contenant N hamiltoniens intra-couches notés (H_1, \dots, H_N) et N hamiltoniens inter-couches notés $(V_{12}, \dots, V_{N,1})$ par maille.

hamiltonien effectif est caractérisé par le hamiltonien de bulk $H_b^{(p)}(E)$, le hamiltonien de surface $H_S^{(p)}(E)$ et les hamiltoniens de saut de la gauche(droite) vers la droite(gauche) $gV_0^{(p+1)}(E)(dV_0^{(p+1)}(E))$. A l'étape $p + 1$, on décime toutes les couches impaires et renormalise les couches paires restantes. Le hamiltonien effectif obtenu est de période $2^{p+1}a$ et caractérisé en fonction du hamiltonien effectif de l'étape précédente selon :

$$\begin{aligned}
 gV_0^{(p+1)}(E) &= gV_0^{(p)}(E) \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_b^{(p)}(E)} gV_0^{(p)}(E) \\
 dV_0^{(p+1)}(E) &= dV_0^{(p)}(E) \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_b^{(p)}(E)} dV_0^{(p)}(E) \\
 H_S^{(p+1)}(E) &= H_S^{(p)}(E) + \Sigma_L^{(p+1)}(E) \\
 H_b^{(p+1)}(E) &= H_S^{(p)}(E) + \Sigma_R^{(p+1)}(E) \\
 \Sigma_L^{(p+1)}(E) &= gV_0^{(p)}(E) \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_b^{(p)}(E)} dV_0^{(p)}(E) \\
 \Sigma_R^{(p+1)}(E) &= dV_0^{(p)}(E) \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_b^{(p)}(E)} gV_0^{(p)}(E)
 \end{aligned}$$

A la dernière étape notée p_f , le pas du réseau effectif est de $2^{p_f}a$. A la limite $p_f \rightarrow +\infty$, les éléments de matrice de $gV_0^{(p+1)}(E)(dV_0^{(p+1)}(E))$ tendent vers zéro et la somme de toutes les self énergies gauche converge vers la self énergie retardée recherchée :

$$\Sigma_L^{(R)}(E) = \lim_{p_f \rightarrow +\infty} \sum_{p=0}^{p_f} \Sigma_L^{(p)}(E)$$

La procédure de calcul numérique de la self énergie converge exponentiellement vite vers le point fixe de la transformation du groupe de renormalisation associé au doublement de la période du réseau. Au cours ce calcul, on doit choisir une partie imaginaire η non strictement nulle, grande devant l'écart en énergie des niveaux du quasi-continuum et petite devant l'échelle caractéristique de variation de $\Sigma_L^{(R)}(E)$.

Fonction de Green de surface et fonction de Green de bulk :

Lorsque la self énergie gauche(droite) associée à la décimation de toutes les couches à droite(gauche) de la couche de bord numéro 0 est déterminée,

on peut définir et calculer le hamiltonien de surface $H_S^{(R)}(E)$ ainsi que la fonction de Green de surface $G_S^{(R)}(E)$ selon :

$$\begin{aligned} H_S^{(R)}(E) &= H_0 + \Sigma_L^{(R)}(E) \\ G_S^{(R)}(E) &= \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_S^{(R)}(E)} \end{aligned}$$

La fonction de Green de surface et la self énergie d'électrode sont connectées en ré-écrivant l'équation de Dyson :

$$\Sigma_L^{(R)}(E) = V_0 G_S^{(R)}(E) V_0^\dagger$$

La routine numérique développée ci-dessus correspond alors à un développement de la fonction de Green de surface en fraction continue. On définit et calcule de même le hamiltonien de bulk $H_b^{(R)}(E)$ ainsi que la fonction de Green de bulk $G_b^{(R)}(E)$ comme :

$$\begin{aligned} H_b^{(R)}(E) &= H_0 + \Sigma_L^{(R)}(E) + \Sigma_R^{(R)}(E) \\ G_b^{(R)}(E) &= \frac{1}{E + \mathbb{I} - H_b^{(R)}(E)} \end{aligned}$$

Il est aisé de montrer que la partie imaginaire de la fonction de Green de bulk est proportionnelle à la densité linéique d'états en énergie notée $\rho(E)$ du système périodique infini de période a . La connexion se fait par :

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \text{tr}\{\delta(E\mathbb{I} - \mathcal{H})\} \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_b^{(R)}(E)\} \end{aligned}$$

où \mathcal{H} est le hamiltonien du système périodique infini de période a .

Extension de la procédure au cas d'un hamiltonien périodique à N couches par maille :

On considère maintenant un système périodique générique, de période a , pour lequel la cellule unité est constituée de N hamiltoniens intra-couches notés (H_1, \dots, H_N) et de N hamiltoniens inter-couches notés (V_{12}, \dots, V_{N1}) (voir Fig.8.7). On se ramène au cas du système précédent en décimant les $N - 1$ couches $2, \dots, N$ comprises dans chaque cellule unité. Le hamiltonien effectif obtenu est de période a et comporte une couche par cellule unité noté $H_d(E)$. Seule la couche de bord a un hamiltonien différent noté $H_g(E)$. Les termes de saut sont hermitiens et donnés par $V_{gd}(E) = V_{dg}(E)^\dagger$.

8.2 Formulation du transport en régime cohérent :

On s'occupe dans cette section de dériver les propriétés de transport d'un objet contacté à deux électrodes dans un régime de transport cohérent. Ceci peut être fait en deux étapes (voir par exemple la référence [25]). La première

est d'écrire le problème de diffusion d'une onde électronique sur le système contacté. La deuxième étape consiste à exprimer l'opérateur courant et à dériver l'expression du courant moyen traversant le système. La conductance, obtenue comme la pente à faible tension de polarisation de la caractéristique $I - V$, s'exprime alors en fonction du facteur de transmission électronique, facteur de transmission calculé à partir des fonction de Green et des termes de contacts aux électrodes (voir la référence [14], puis une dérivation à partir du formalisme de Keldysh menée dans la référence [132]).

8.2.1 Problème de diffusion :

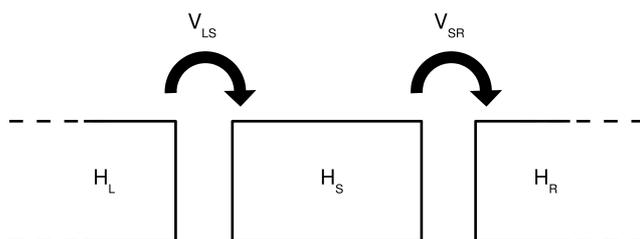


FIG. 8.8 – Système étudié constitué d'un hamiltonien central connecté à deux électrodes gauche et droite.

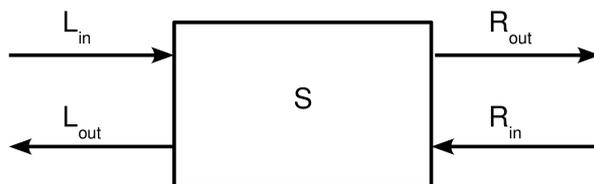


FIG. 8.9 – Matrice S du problème de diffusion, reliant les amplitudes des ondes entrantes aux ondes sortantes.

La figure Fig.8.8 montre un système constitué de deux électrodes gauche et droite ainsi que d'une région centrale contactée à ces deux électrodes. On souhaite résoudre le problème de diffusion élastique d'une onde électronique (problème à un corps de diffusion contre une barrière de potentiel) provenant d'un état asymptotique de l'électrode de gauche (ou droite) et diffusant à travers la région centrale. Pour ce faire, on introduit le hamiltonien du système total :

$$\begin{aligned}
H &= H_0 + V \\
H_0 &= \begin{bmatrix} H_L & 0 & 0 \\ 0 & H_S & 0 \\ 0 & 0 & H_R \end{bmatrix} \\
V &= \begin{bmatrix} 0 & V_{L,S} & 0 \\ V_{S,L} & 0 & V_{S,R} \\ 0 & V_{R,S} & 0 \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

où H_0 désigne le hamiltonien du système découplé(ou libre) $\{L, S, R\}$ et V désigne le couplage du système S aux électrodes L, R branché adiabatique-ment. On suppose les électrodes indépendantes, c'est à dire qu'il n'existe pas de couplage direct entre elles. Les sous-espaces propres associés seront donc orthogonaux. On peut à cet effet introduire les projecteurs orthogonaux (P_L, P_S, P_R) projetant sur les sous-espaces respectifs $\{L, S, R\}$. On cherche une solution $|\psi\rangle$ de l'équation de Schrödinger stationnaire, d'énergie E . Cette dernière vérifie alors :

$$(E\mathbb{I} - H_0)|\psi\rangle = V|\psi\rangle$$

L'opérateur $E\mathbb{I} - H_0$ n'est pas inversible, car possède des zéros sur l'axe réel correspondant aux états propres du hamiltonien libre. On effectue alors le prolongement analytique $E+i\eta$ dans le plan complexe et on définit la fonction de Green retardée du système libre $G_0^{(R)}(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \{(E+i\eta)\mathbb{I} - H_0\}^{-1}$. On note $|\psi^{(R)}\rangle$ la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger obtenue en prenant la limite $\eta \rightarrow 0^+$. Cette dernière vérifie l'équation de Lippmann-Schwinger du problème de diffusion(voir pour la première dérivation de cette équation la référence [133]) :

$$|\psi^{(R)}\rangle = |\phi_{in}\rangle + G_0^{(R)}(E)V|\psi^{(R)}\rangle$$

Le ket $|\phi_{in}\rangle$ est la solution homogène de l'équation correspondant à un état asymptotique de diffusion(état propre du hamiltonien libre). Le second terme de l'équation est la solution particulière construite à partir de la fonction de Green retardée. Par la suite, on projette cette équation sur les sous-espaces $\{L, R, S\}$. On montre alors simplement que :

$$\begin{aligned}
P_L|\psi^{(R)}\rangle &= P_L|\phi_{in}\rangle + g_L^{(R)}(E)V_{LS}P_S|\psi^{(R)}\rangle \\
P_S|\psi^{(R)}\rangle &= G_S^{(R)}(E)\{V_{SL}P_L|\phi_{in}\rangle + V_{SR}P_R|\phi_{in}\rangle\} \\
P_R|\psi^{(R)}\rangle &= P_R|\phi_{in}\rangle + g_R^{(R)}(E)V_{RS}P_S|\psi^{(R)}\rangle
\end{aligned}$$

où l'on a introduit la fonction de Green libre pour l'électrode $L(R)$, notée $g_{L(R)}^{(R)}(E) = P_{L(R)}G_0^{(R)}(E)P_{L(R)}$ ainsi que la fonction de Green du système S renormalisé par les électrodes, notée $G_S^{(R)}(E) = \{E\mathbb{I} - H_S - \Sigma_L^{(R)}(E) - \Sigma_R^{(R)}(E)\}^{-1}$. La self-énergie d'électrode $L(R)$ est notée $\Sigma_{L(R)}^{(R)}(E) = V_{SL(R)}g_{L(R)}^{(R)}(E)V_{L(R)S}$. Le système obtenu ci-dessus peut être résolu, *c.a.d* l'état de diffusion de Lippmann-Schwinger peut être exprimé en fonction de l'état asymptotique de diffusion selon :

$$\begin{aligned}
P_L|\psi^{(R)}\rangle &= \{\mathbb{I} + g_L^{(R)}(E)V_{LS}G_S^{(R)}(E)V_{SL}\}P_L|\phi_{in}\rangle + \{g_L^{(R)}(E)V_{LS}G_S^{(R)}(E)V_{SR}\}P_R|\phi_{in}\rangle \\
P_S|\psi^{(R)}\rangle &= G_S^{(R)}(E)\{V_{SL}P_L|\phi_{in}\rangle + V_{SR}P_R|\phi_{in}\rangle\} \\
P_R|\psi^{(R)}\rangle &= \{g_R^{(R)}(E)V_{RS}G_S^{(R)}(E)V_{SL}\}P_L|\phi_{in}\rangle + \{\mathbb{I} + g_R^{(R)}(E)V_{RS}G_S^{(R)}(E)V_{SR}\}P_R|\phi_{in}\rangle
\end{aligned}$$

On peut ré-écrire de manière équivalente les états de diffusion dans l'électrode $L(R)$: $P_{L(R)}|\psi^{(R)}\rangle = P_{L(R)}|\phi_{in}\rangle + P_{L(R)}|\phi_{out}\rangle$ où l'on a introduit les états sortants $P_{L(R)}|\phi_{out}\rangle$ correspondant aux ondes réfléchies ou transmises lors de la diffusion sur le potentiel V . Les états sortants sont connectés aux états entrants de diffusion à l'aide de la matrice S (voir Fig.8.9) selon :

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} P_L|\phi_{out}\rangle \\ P_R|\phi_{out}\rangle \end{bmatrix} &= S \begin{bmatrix} P_L|\phi_{in}\rangle \\ P_R|\phi_{in}\rangle \end{bmatrix} \\
S &= \begin{bmatrix} S_{LL}(E) & S_{LR}(E) \\ S_{RL}(E) & S_{RR}(E) \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} g_L^{(R)}(E)V_{LS}G_S^{(R)}(E)V_{SL} & g_L^{(R)}(E)V_{LS}G_S^{(R)}(E)V_{SR} \\ g_R^{(R)}(E)V_{RS}G_S^{(R)}(E)V_{SL} & g_R^{(R)}(E)V_{RS}G_S^{(R)}(E)V_{SR} \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

8.2.2 Courant quantique :

Lorsque les deux électrodes sont placées à des potentiels chimiques différents, *c.a.d* soumises à une tension de polarisation $\mu_L - \mu_R = eV$, un courant peut s'écouler à travers le système. On suppose par la suite une situation de tension de polarisation infinitésimale pour laquelle les électrodes restent au voisinage de l'équilibre. On peut donc définir des états de Lippmann-Schwinger de diffusion associés à des états asymptotiques d'électrode $|\phi_{in}\rangle = (|L; ks\rangle, 0, 0), (0, 0, |R; ks\rangle)$ où $|L; ks\rangle (|R; ks\rangle)$ est une onde de Bloch de l'électrode gauche, de vecteur d'onde k et d'indice de sous-bande s . Ces états sont peuplés selon la distribution de Fermi-Dirac $f_{\mu_{L(R)}}(E; \beta) = \{e^{\beta(E - \mu_{L(R)})} + 1\}^{-1}$. On cherche à exprimer le courant quantique généré par ces états de diffusion. Pour ce faire, nous allons utiliser l'équation de continuité (équation d'usage générique, voir [134]), exprimant que le courant net entrant dans le système est égal à l'opposé de la variation de charge dans ce dernier, soit :

$$-e \frac{d}{dt} \langle P_S \rangle = I_{LS} + I_{RS}$$

où l'on a noté $\langle \dots \rangle = \langle \psi^{(R)} | \dots | \psi^{(R)} \rangle$ la moyenne sur l'état de Lippmann-Schwinger. Les courants entrant dans le système I_{LS}, I_{RS} sont inconnus et seront exprimés à la fin du calcul. On utilise par la suite, l'équation d'évolution du nombre moyen de charges dans le système :

$$-e \frac{d}{dt} \langle P_S \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_S, H] \rangle$$

En développant le commutateur et moyennant sur l'état de diffusion, on montre simplement en identifiant terme à terme avec l'équation de continuité que :

$$\begin{aligned}
I_{LS} &= \frac{1}{i\hbar} \{ \langle \psi^{(R)} | P_S V_{SL} P_L | \psi^{(R)} \rangle - \langle \psi^{(R)} | P_L V_{LS} P_S | \psi^{(R)} \rangle \} \\
I_{RS} &= \frac{1}{i\hbar} \{ \langle \psi^{(R)} | P_S V_{SR} P_R | \psi^{(R)} \rangle - \langle \psi^{(R)} | P_R V_{RS} P_S | \psi^{(R)} \rangle \}
\end{aligned}$$

En régime permanent, $-e \frac{d}{dt} \langle P_S \rangle = 0$, d'où : $I_{LS} = -I_{RS}$. On considère dorénavant les états asymptotiques $(|L; ks\rangle, 0, 0)$ peuplés dans l'électrode de gauche selon la distribution de Fermi-Dirac $f_{\mu_L}(E; \beta)$. La contribution totale au courant traversant le système due à ces états asymptotiques s'écrira :

$$I_{LS}^{tot} = \sum_{ks} f_{\mu_L}(E; \beta) I_{LS}^{(ks)}$$

Le courant total traversant le système sera alors obtenu en retranchant à la contribution précédente le courant total dû aux états asymptotiques $(0, 0, |R; ks\rangle)$ peuplés dans l'électrode de droite selon la distribution de Fermi $f_{\mu_R}(E; \beta)$, soit :

$$I_{LR}^{tot} = I_{LS}^{tot} - I_{RS}^{tot}$$

Nous remarquons que l'écriture du courant sous cette forme présuppose certaines hypothèses implicites concernant les électrodes. Premièrement, un mécanisme de thermalisation est supposé rompre la cohérence de phase dans les électrodes, ce qui justifie la sommation sur les états peuplés $(|L; ks\rangle, 0, 0)$ dans le calcul de I_{LS}^{tot} (sommation incohérente). Deuxièmement, seule la distribution de Fermi $f_{\mu_L}(E; \beta)$ (peuplement des états asymptotiques) intervient dans le calcul de I_{LS}^{tot} , *c.a.d* il n'y a pas de facteur de blocage associé au principe de Pauli pour les états finaux de diffusion (facteur de type $1 - f_{\mu_R}(E; \beta)$). Ceci est relié au fait que les états de diffusion de Lippmann-Schwinger $|\psi_{L;ks}^{(R)}\rangle (|\psi_{R;ks}^{(R)}\rangle)$ associés à un état asymptotique provenant de l'électrode gauche (droite) sont orthogonaux (conséquence de l'unitarité de la mécanique quantique). Enfin, les contributions des deux réservoirs $I_{LS}^{tot}, I_{SR}^{tot}$ sont simplement sommées pour obtenir le courant total. Ceci est une conséquence de l'hypothèse d'indépendance des réservoirs. Cette détermination du courant quantique est valide au voisinage de l'équilibre, en l'absence de transition inélastique ou d'interaction (par exemple interaction électron-électron). Par la suite, il nous sera utile d'introduire le coefficient de transmission $T_{RL}(E) (T_{LR}(E))$ de telle sorte que le courant quantique s'écrive :

$$I_{LR}^{tot} = \frac{2e}{h} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_{\mu_L}(E; \beta) T_{RL}(E) - \int_{-\infty}^{+\infty} dE f_{\mu_R}(E; \beta) T_{LR}(E) \right\}$$

où un facteur 2 associé à la dégénérescence de spin est ajouté. Par identification, on trouve facilement que :

$$T_{RL}(E) = \frac{h}{e} \sum_{ks} \delta(E - E_{L;ks}) I_{LS}^{(ks)}$$

où la relation de dispersion de la sous-bande s de l'électrode gauche au point k se note $E_{L;ks}$. En l'absence de collision inélastique ou de potentiel dépendant du temps, $T_{RL}(E) = T_{LR}(E) = T(E)$. On réobtient donc l'expression de Landauer-Büttiker pour le courant quantique :

$$I_{LR}^{tot} = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dET(E) \{f_{\mu_L}(E; \beta) - f_{\mu_R}(E; \beta)\}$$

8.2.3 Formule de Fisher et Lee - Conductance de Landauer :

Dans cette section, on cherche à dériver une expression du facteur de transmission qui soit indépendante de la base choisie pour exprimer les états asymptotiques de diffusion. Pour cela nous développons l'expression de $I_{LS}^{(ks)}$ en utilisant les résultats des deux paragraphes précédents :

$$\begin{aligned} P_S |\psi_{L;ks}^{(R)}\rangle &= G_S^{(R)}(E) V_{SL} |L; ks\rangle \\ P_L |\psi_{L;ks}^{(R)}\rangle &= \{\mathbb{I} + g_L^{(R)}(E) V_{LS} G_S^{(R)}(E) V_{SL}\} |L; ks\rangle \\ I_{LS} &= \frac{1}{i\hbar} \{ \langle \psi_{L;ks}^{(R)} | P_S V_{SL} P_L | \psi_{L;ks}^{(R)} \rangle - \langle \psi_{L;ks}^{(R)} | P_L V_{LS} P_S | \psi_{L;ks}^{(R)} \rangle \} \\ &= 2\pi \frac{e}{h} \langle L; ks | V_{LS} G_S^{(A)}(E) \Gamma_R(E) G_S^{(R)}(E) V_{SL} |L; ks\rangle \end{aligned}$$

où l'on a introduit le terme de contact :

$$\Gamma_{R(L)}(E) = i \{ \Sigma_{R(L)}^{(R)}(E) - \Sigma_{R(L)}^{(A)}(E) \}$$

On obtient finalement pour le facteur de transmission :

$$T_{RL}(E) = 2\pi \sum_{ks} \delta(E - E_{L;ks}) \langle L; ks | V_{LS} G_S^{(A)}(E) \Gamma_R(E) G_S^{(R)}(E) V_{SL} |L; ks\rangle$$

Pour pouvoir poursuivre, on remarque que par définition des self énergies :

$$\begin{aligned} \Gamma_L(E) &= i V_{SL} \{ g_L^{(R)}(E) - g_L^{(A)}(E) \} V_{LS} \\ &= 2\pi V_{SL} \delta(E\mathbb{I} - H_L) V_{LS} \\ &= 2\pi \sum_{ks} \delta(E - E_{L;ks}) V_{SL} |L; ks\rangle \langle L; ks | V_{LS} \end{aligned}$$

où l'on a introduit l'opérateur spectral de l'électrode gauche $\delta(E\mathbb{I} - H_L)$. On introduit une relation de fermeture dans l'expression du facteur de transmission : $\mathbb{I}_S = \sum_{\alpha} |S; \alpha\rangle \langle S; \alpha|$, où les $|S; \alpha\rangle$ forment une base quelconque orthonormée du sous-espace S :

$$\begin{aligned} T_{RL}(E) &= 2\pi \sum_{ks} \sum_{\alpha} \delta(E - E_{L;ks}) \langle L; ks | V_{LS} G_S^{(A)}(E) \Gamma_R(E) G_S^{(R)}(E) |S; \alpha\rangle \langle S; \alpha | V_{SL} |L; ks\rangle \\ &= \sum_{\alpha} \langle S; \alpha | \Gamma_L(E) G_S^{(A)}(E) \Gamma_R(E) G_S^{(R)}(E) |S; \alpha\rangle \\ &= \text{tr} \{ \Gamma_L(E) G_S^{(A)}(E) \Gamma_R(E) G_S^{(R)}(E) \} \end{aligned}$$

La conductance quantique G_{RL} est définie comme le rapport $\lim_{V \rightarrow 0} I_{LR}^{tot}/V$. En utilisant l'expression de Landauer-Büttiker dans la limite faible tension de polarisation, il est facile de montrer que :

$$\begin{aligned} G(E) &= G_0 T_{RL}(E) \\ G_0 &= 2 \frac{e^2}{h} \\ T_{RL}(E) &= \text{tr}\{\Gamma_R(E) G_S^{(R)}(E) \Gamma_L(E) G_S^{(A)}(E)\} \end{aligned}$$

où G_0 est le quantum de conductance. On retrouve la formule de Fisher et Lee[14]. En régime de transport cohérent, le facteur de transmission obtenu comme solution d'un problème de diffusion à une particule à travers la région centrale contactée est donc proportionnel à la conductance. Le calcul du facteur de transmission fait intervenir explicitement les contacts ainsi que la fonction de Green du système renormalisé par les électrodes.

8.3 Transport inélastique cohérent dans l'espace de Fock.

Dans cette partie, on s'intéresse aux propriétés de transport inélastique cohérent d'un objet contacté à deux électrodes. On considère en particulier le cas de collisions inélastique avec les modes phonons du réseau, et on montre comment généraliser l'approche de la partie précédente à l'espace de Fock électron-phonon (approche développée dans les références [110, 115]). Puis nous redécrivons la généralisation menée dans la référence [118], prenant en compte le principe de Pauli (généralisation nécessaire lors du calcul des caractéristiques I-V).

8.3.1 Coefficients de transmission-réflexion inélastiques :

On étend dans cette partie le formalisme de diffusion à un régime de transport inélastique cohérent. Le système considéré est toujours contacté à deux électrodes selon la figure Fig.8.8. Cependant, on suppose que la région centrale possède des degrés de liberté internes associés à l'existence d'un mode d'excitation de type phonon optique (mode non présent dans les électrodes). Par conséquent, l'espace de Hilbert total du système à un électron en présence du mode phonon est noté :

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}_{1e^-} \otimes \mathcal{E}_{ph} \\ \mathcal{E}_{1e^-} &= \{0e^-\} \oplus \{1e^-\} \\ \mathcal{E}_{ph} &= \{0 \text{ ph}\} \oplus \{1 \text{ ph}\} \oplus \dots \{n \text{ ph}\} \oplus \dots \end{aligned}$$

On utilise de manière explicite le hamiltonien Su-Schrieffer-Heeger, projeté dans la base des états à un électron $|i, n\rangle = c_i^\dagger \frac{b^\dagger}{\sqrt{n!}} |0\rangle$. Par rapport au cas déjà étudié, on doit résoudre une équation de Lippmann-Schwinger dans l'espace de Hilbert \mathcal{E} :

$$\begin{aligned}
|\psi^{(R)}\rangle &= |\phi_{in}\rangle + G_0^{(R)}(E)V|\psi^{(R)}\rangle \\
|\phi_{in}\rangle &= |L; ks\rangle \otimes |n_{in}\rangle \\
E &= E_{L;ks} + n_{in}\hbar\omega_0
\end{aligned}$$

où l'état asymptotique de diffusion $|\phi_{in}\rangle$ correspond au produit tensoriel d'un état $|L; ks\rangle$ d'énergie cinétique $E_{L;ks}$ avec n_{in} excitations dans le système (l'énergie du mode phonon considéré est notée $\hbar\omega_0$). L'énergie totale du système électronique et vibrationnel E est conservée au cours du processus de diffusion. En général, à l'issue de la diffusion, l'état de Lippmann-Schwinger retardé $|\psi^{(R)}\rangle \in \mathcal{E}$ est un état cohérent (intriqué) de type polaronique (cette approche est analogue à l'approche de l'atome habillé en optique quantique [135]). On garde les notations de la partie précédente, même si tous les opérateurs agissent maintenant dans l'espace de Hilbert total \mathcal{E} . Ainsi l'opérateur de contact aux électrodes s'écrit :

$$\begin{aligned}
V &= V_{1e^-} \otimes \mathbb{I}_{\text{ph}} \\
V_{1e^-} &= P_S V_{SL} P_L + P_S V_{SR} P_R + hc
\end{aligned}$$

Et le terme de durée de vie sur l'électrode de droite s'écrit :

$$\begin{aligned}
\Gamma_R(E) &= \sum_{m=0}^{+\infty} \Gamma_{Rm}(E) \otimes |m\rangle\langle m| \\
\Gamma_{Rm}(E) &= 2\pi \sum_{R;ks} \delta(E - E_{R;ks} - m\hbar\omega_0) V_{SR} |R; ks\rangle\langle R; ks| V_{RS}
\end{aligned}$$

La démarche de calcul de l'intensité moyenne traversant le système (pour un état asymptotique contenant n_{in} excitations initiales donné) est identique à celle du cas élastique :

$$\begin{aligned}
I_{LS}^{n_{in}} &= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dE_{cin} f_{\mu_L}(E_{cin}; \beta) T_{RL}^{n_{in}}(E_{cin}) \\
T_{RL}^{n_{in}}(E) &= \frac{\hbar}{e} \sum_{L;ks} \delta(E - E_{L;ks} - n_{in}\hbar\omega_0) I_{LS}^{|\phi_{in}\rangle} \\
I_{LS}^{|\phi_{in}\rangle} &= 2\pi \frac{2e}{\hbar} \langle \phi_{in} | (V_{LS} \otimes \mathbb{I}_{\text{ph}}) G_S^{(A)}(E) \Gamma_R(E) G_S^{(R)}(E) (V_{SL} \otimes \mathbb{I}_{\text{ph}}) | \phi_{in} \rangle
\end{aligned}$$

En introduisant une relation de fermeture de S : $\mathbb{I}_S = \sum_{S;\alpha m} |S; \alpha m\rangle\langle S; \alpha m|$ et en utilisant la définition de $\Gamma_L(E)$, on trouve :

$$T_{RL}^{n_{in}}(E) = \sum_{S;\alpha} \langle S; \alpha n_{in} | \Gamma_L(E) G_S^{(A)}(E) \Gamma_R(E) G_S^{(R)}(E) | S; \alpha n_{in} \rangle$$

La suite du calcul n'est pas compliquée, mais nécessite l'introduction de nouvelles notations. Ainsi, on introduit la projection des fonctions de Green sur l'espace électronique :

$$\begin{aligned}
G_{S;mn}^{(R)}(E) &= \langle m | G_S^{(R)}(E) | n \rangle \\
\langle i | G_{S;mn}^{(R)}(E) | j \rangle &= \langle im | G_S^{(R)}(E) | jn \rangle = G_{S;im,jn}^{(R)}(E)
\end{aligned}$$

En développant les durées de vie sur la base des états de S , on trouve :

$$\begin{aligned}
T_{RL}^{n_{in}}(E) &= \sum_{S;\alpha,i,j,k,m} \langle S; \alpha | \Gamma_{Ln_{in}}(E) | i \rangle G_{S;in_{in};jm}^{(A)}(E) \langle j | \Gamma_{Rm}(E) | k \rangle G_{S;km,\alpha n_{in}}^{(R)}(E) \\
&= \sum_{S;\alpha,m} \langle S; \alpha | \Gamma_{Ln_{in}}(E) G_{S;n_{in}m}^{(A)}(E) \Gamma_{Rm}(E) G_{S;mn_{in}}^{(R)}(E) | S; \alpha \rangle
\end{aligned}$$

Soit, en introduisant la trace sur les états $|S; \alpha\rangle$ et l'invariance cyclique de cette dernière :

$$\begin{aligned}
T_{RL}^{n_{in}}(E) &= \sum_{m=0}^{+\infty} T_{(Rm)(Ln_{in})}(E) \\
T_{(Rm)(Ln_{in})}(E) &= \text{tr}\{\Gamma_{Rm}(E) G_{S;mn_{in}}^{(R)}(E) \Gamma_{Ln_{in}}(E) G_{S;n_{in}m}^{(A)}(E)\}
\end{aligned}$$

Cette formule est la généralisation de la formule de la trace au cas où des collisions inélastiques ont lieu dans le système (formule dérivée pour la première fois dans la référence [27]). On interprète cette formule de la manière suivante. Le terme $m = n_{in}$ est associé à la contribution des processus élastiques $T_{(Rn_{in})(Ln_{in})}(E)$, alors que les autres termes $m \neq n_{in}$ sont associés aux contributions des processus inélastiques $T_{(Rm)(Ln_{in})}(E)$, soit :

$$\begin{aligned}
T_{RL;el}^{n_{in}}(E) &= T_{(Rn_{in})(Ln_{in})}(E) \\
T_{RL;in}^{n_{in}}(E) &= \sum_{m \neq n_{in}} T_{(Rm)(Ln_{in})}(E)
\end{aligned}$$

On définit de même les facteurs de réflexion élastique et inélastiques :

$$\begin{aligned}
R_{(Lm)(Ln_{in})}(E) &= \text{tr}\{\Gamma_{Lm}(E) G_{S;mn_{in}}^{(R)}(E) \Gamma_{Ln_{in}}(E) G_{S;n_{in}m}^{(A)}(E)\} \\
R_{L;el}^{n_{in}}(E) &= R_{(Rn_{in})(Ln_{in})}(E) \\
R_{L;in}^{n_{in}}(E) &= \sum_{m \neq n_{in}} R_{(Lm)(Ln_{in})}(E)
\end{aligned}$$

Les facteurs de réflexion et transmission inélastiques sont reliés entre eux, du fait de l'unitarité du problème de diffusion dans l'espace $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{1e^-} \otimes \mathcal{E}_{ph}$.

8.3.2 Courant I-V :

Les considérations précédentes sur le calcul du courant quantique ne sont pas directement transposables au cas d'une tension de polarisation finie. Le remplissage des états asymptotiques de diffusion doit en effet être réalisé à l'aide de fonction de distribution électroniques hors équilibre des électrodes gauche et droite (voir la référence [118]). En effet, partant d'une étroite fenêtre

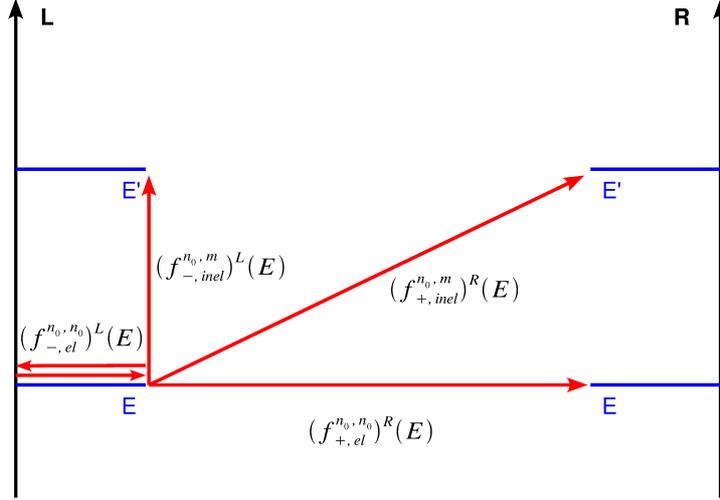


FIG. 8.10 – Schéma illustrant les différentes contribution aux fonctions de distribution électronique hors équilibre dans les électrodes gauche et droite. L'état asymptotique de diffusion provenant de l'électrode gauche, a pour énergie cinétique E et n_0 phonons sont présents initialement dans le système. Les divers processus inélastiques possibles sont représentés par des flèches rouges.

en énergie peuplée par des électrons selon la distribution de Fermi-Dirac notée $F_L(E)$ de l'électrode de gauche (voir Fig.8.10), le mécanisme de couplage électron-phonon peut induire de réelles transition inélastiques (échange d'énergie entre le système électronique et le champ de phonon), lorsque la tension de polarisation est augmentée (on suppose $\mu_L = \frac{eV}{2}$ dans l'électrode gauche et $V = 0$ dans le système : chute de potentiel localisée dans les contacts). En considérant un état asymptotique de diffusion $|L; E\rangle \otimes |n_{in}\rangle$ d'énergie totale $\mathcal{E} = E + n_{in}\hbar\omega_0$, on peut obtenir un état final de diffusion inélastique d'énergie cinétique E' (dans l'électrode gauche ou droite) avec n phonons dans le système. L'énergie totale est conservée, *c.a.d* $\mathcal{E} = E + n_{in}\hbar\omega_0 = E' + n\hbar\omega_0$. La population électronique de l'électrode gauche se redistribue donc sur le spectre énergétique et contribue aux fonctions de distribution hors équilibre électroniques des électrodes gauche et droite. Pour la suite, on note $(f_{+(-),el}^{n_{in},n_{in}})^{R(L)}(E')$ la contribution des électrons ayant subi un processus de transmission (réflexion) élastique aboutissant dans l'électrode droite (gauche) à l'énergie cinétique E' avec n_{in} phonons dans le système (on garde la même notation que la référence [118]). L'indice $+(-)$ repère les processus de transmission (réflexion) et l'indice $R(L)$ l'électrode droite (gauche). De même, on définit $(f_{+(-),inel}^{n_{in},n})^{R(L)}(E')$ la contribution des électrons ayant subi un processus de transmission (réflexion) inélastique aboutissant dans l'électrode droite (gauche) à l'énergie cinétique E' avec n phonons dans le système. Cette redistribution de la population électronique des électrons provenant de l'électrode gauche (voir Fig.8.10) est contrainte (pour tout nombre de phonon initial dans le système n_{in}) par une condition de conservation du nombre de particules. Le bilan de tous les processus possibles (voir la représentation Fig.8.10) se traduit par l'équation de conservation :

$$F_L(E) = (f_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E) + (f_{-,el}^{n_{in},n_{in}})^L(E) + \sum_n (f_{+,inel}^{n_{in},n})^R(E') + \sum_n (f_{-,inel}^{n_{in},n})^L(E')$$

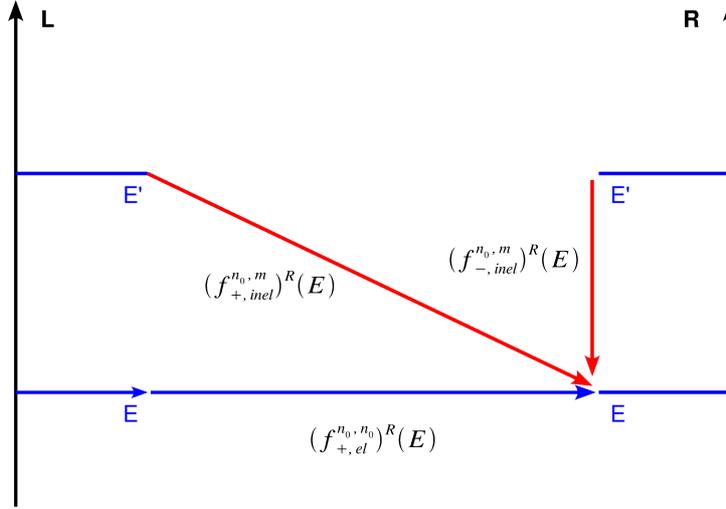


FIG. 8.11 – Schéma illustrant la compétition (due au principe de Pauli) entre processus de diffusion se terminant dans un canal d'énergie cinétique E' de l'électrode de droite. L'état asymptotique de diffusion comporte initialement n_0 phonons dans le système. Les processus inélastiques (en rouge) entrent en compétition avec un processus de transmission élastique (en bleu). Ce dernier n'entre pas en compétition avec les autres processus élastiques.

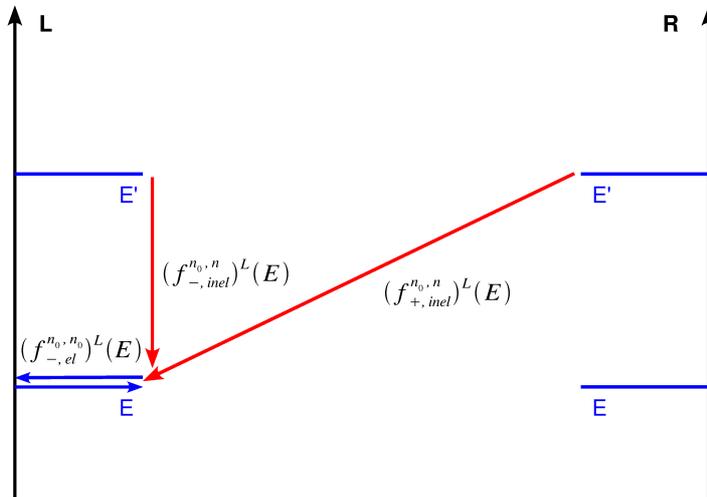


FIG. 8.12 – Schéma illustrant la compétition (due au principe de Pauli) entre processus de diffusion se terminant dans un canal d'énergie cinétique E' de l'électrode de gauche. L'état asymptotique de diffusion comporte initialement n_0 phonons dans le système. Les processus inélastiques (en rouge) entrent en compétition avec un processus de réflexion élastique (en bleu). Ce dernier n'entre pas en compétition avec les autres processus élastiques.

Parallèlement à cette redistribution en énergie des électrons incidents de l'électrode de gauche, on doit prendre en compte un blocage des états de diffusion aboutissant à une même énergie cinétique E' (principe de Pauli). En effet, si le problème de diffusion cohérente dans l'espace de Hilbert $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{1e^-} \otimes \mathcal{E}_{ph}$ est un problème de mécanique quantique à une particule (de dimension supérieure), le calcul du courant quantique $I - V$ en présence de diffusion inélastique fait intervenir quant à lui l'ensemble de la mer de Fermi, et

est donc un problème à N électrons. Nous avons donc deux possibilités : soit traiter totalement le problème cohérent dans l'espace de Fock total (dans ce cas le principe de Pauli est automatiquement inclu dans les relations d'anti-commutation de l'opérateur champ d'électron), soit traiter le problème de manière incohérente dans une approche de type barrière tunnel, en comptant les processus inélastiques susceptibles d'entrer en compétition (dans ce cas les facteurs de blocage doivent être ajoutés "à la main"). La deuxième approche généralise naturellement la méthode que nous avons utilisée jusqu'à présent [118]. Nous allons donc compter (voir Fig.8.11) et exclure les processus inélastiques aboutissant à l'énergie cinétique E dans l'électrode de droite (en rouge) et entrant en compétition (du fait du principe de Pauli) avec le processus de transmission élastique partant de l'état asymptotique $|L; E\rangle \otimes |n_{in}\rangle$ (en bleu). Nous faisons l'hypothèse que les divers processus élastiques n'entrent pas en compétition entre eux [118], afin de retrouver la limite correcte du formalisme de Landauer (en l'absence de collisions inélastiques). Le schéma de la figure Fig.8.11 se traduit donc par une relation mathématique :

$$\begin{aligned} (f_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E) &= c(E)F_L(E)T_{(Ln_{in})\rightarrow(Rn_{in})}(E, E)(\Delta_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E) \\ (\Delta_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E) &= 1 - \sum_m (f_{+,inel}^{n_{in},m})^R(E) - \sum_m (f_{-,inel}^{n_{in},m})^R(E) \end{aligned}$$

où $c(E)$ est un facteur de normalisation déterminé par la contrainte de conservation du nombre de particules provenant de l'électrode gauche, $T_{(Ln_{in})\rightarrow(Rn_{in})}(E, E)$ le facteur de transmission élastique déterminé dans la partie précédente et $(\Delta_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E)$ le facteur de blocage dû au principe de Pauli, excluant tous les processus inélastiques aboutissant à la même énergie cinétique E . Le même comptage est effectué (voir Fig.8.12) pour exclure les processus inélastiques aboutissant à l'énergie cinétique E dans l'électrode de gauche (en rouge) et entrant en compétition (du fait du principe de Pauli) avec le processus de réflexion élastique partant de l'état asymptotique $|L; E\rangle \otimes |n_{in}\rangle$ (en bleu). On obtient alors :

$$\begin{aligned} (f_{-,el}^{n_{in},n_{in}})^L(E) &= c(E)F_L(E)R_{(Ln_{in})\rightarrow(Ln_{in})}(E, E)(\Delta_{-,el}^{n_{in},n_{in}})^L(E) \\ (\Delta_{-,el}^{n_{in},n_{in}})^L(E) &= 1 - \sum_m (f_{+,inel}^{n_{in},m})^L(E) - \sum_m (f_{-,inel}^{n_{in},m})^L(E) \end{aligned}$$

La même démarche est appliquée sur la figures Fig.8.13 (Fig.8.14) pour exclure les processus inélastiques aboutissant à l'énergie cinétique E' dans l'électrode de gauche (droite) (en rouge) et entrant en compétition (du fait du principe de Pauli) avec le processus de transmission (réflexion) inélastique partant de l'état asymptotique $|L; E\rangle \otimes |n_{in}\rangle$ (en bleu). Contrairement au cas précédent, les processus élastiques entrent en compétition avec les processus inélastiques. On obtient alors le système :

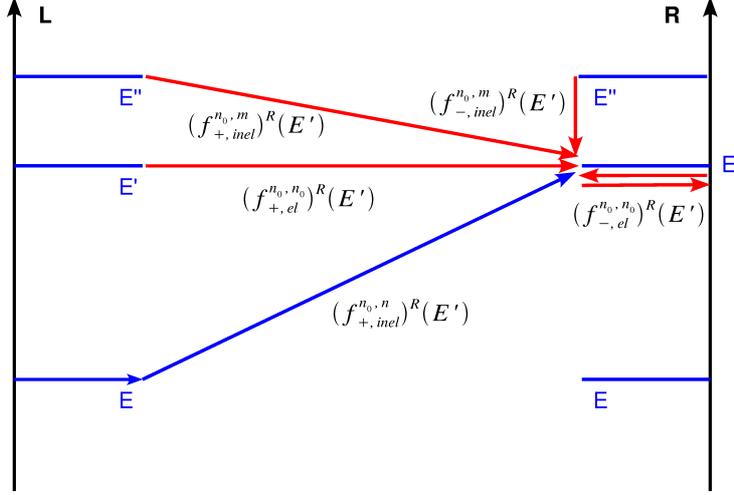


FIG. 8.13 – Schéma illustrant la compétition (due au principe de Pauli) entre processus de diffusion se terminant dans un canal d'énergie cinétique E' de l'électrode de droite. L'état asymptotique de diffusion comporte initialement n_0 phonons dans le système. Les processus inélastiques (en rouge) entrent en compétition avec un processus de transmission inélastique (en bleu).

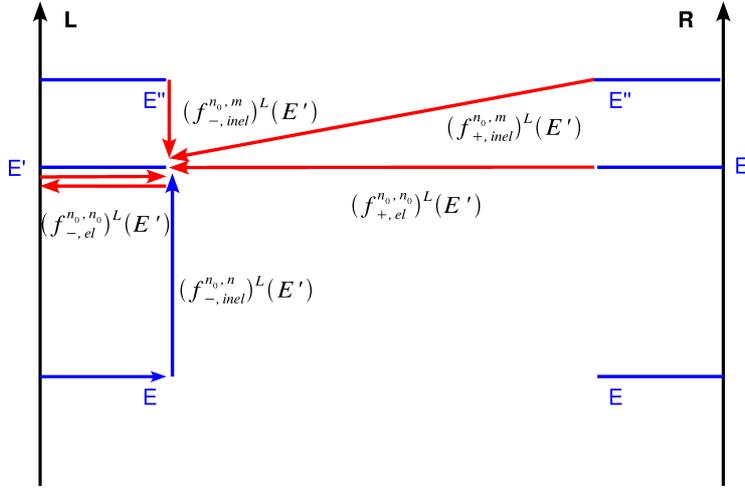


FIG. 8.14 – Schéma illustrant la compétition (due au principe de Pauli) entre processus de diffusion se terminant dans un canal d'énergie cinétique E' de l'électrode de gauche. L'état asymptotique de diffusion comporte initialement n_0 phonons dans le système. Les processus inélastiques (en rouge) entrent en compétition avec un processus de réflexion inélastique (en bleu).

$$\begin{aligned}
(f_{+,inel}^{n_{in},n})^R(E') &= c(E)F_L(E)T_{(Ln_{in})\rightarrow(Rn)}(E, E')(\Delta_{+,inel}^{n_{in},n})^R(E') \\
(\Delta_{+,inel}^{n_{in},n})^R(E') &= 1 - (f_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E') - (f_{-,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E') \\
&\quad - \sum_{m \neq n} (f_{+,inel}^{n_{in},m})^R(E') - \sum_m (f_{-,inel}^{n_{in},m})^R(E') \\
(f_{-,inel}^{n_{in},n})^L(E') &= c(E)F_L(E)R_{(Ln_{in})\rightarrow(Ln)}(E, E')(\Delta_{-,inel}^{n_{in},n})^L(E') \\
(\Delta_{-,inel}^{n_{in},n})^L(E') &= 1 - (f_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^L(E') - (f_{-,el}^{n_{in},n_{in}})^L(E') \\
&\quad - \sum_m (f_{+,inel}^{n_{in},m})^L(E') - \sum_{m \neq n} (f_{-,inel}^{n_{in},m})^L(E')
\end{aligned}$$

La conjonction des contraintes de blocage de Pauli ainsi que de la conservation du nombre de particules permet de déterminer la constante de normalisation $c(E)$:

$$\begin{aligned}
c(E) &= \frac{1}{A_{el} + A_{inel} + B_{el} + B_{inel}} \\
A_{el} &= T_{(Ln_{in}) \rightarrow (Rn_{in})}(E, E) (\Delta_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E) \\
B_{el} &= R_{(Ln_{in}) \rightarrow (Ln_{in})}(E, E) (\Delta_{-,el}^{n_{in},n_{in}})^L(E) \\
A_{inel} &= \sum_m T_{(Ln_{in}) \rightarrow (Rm)}(E, E') (\Delta_{+,inel}^{n_{in},m})^R(E') \\
B_{inel} &= \sum_m R_{(Ln_{in}) \rightarrow (Lm)}(E, E') (\Delta_{-,inel}^{n_{in},m})^L(E')
\end{aligned}$$

On obtient donc un système non linéaire permettant de déterminer les fonctions de distribution hors équilibre électroniques :

$$\{(f_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E), (f_{-,el}^{n_{in},n_{in}})^L(E), (f_{+,inel}^{n_{in},n})^R(E'), (f_{-,inel}^{n_{in},n})^L(E')\}$$

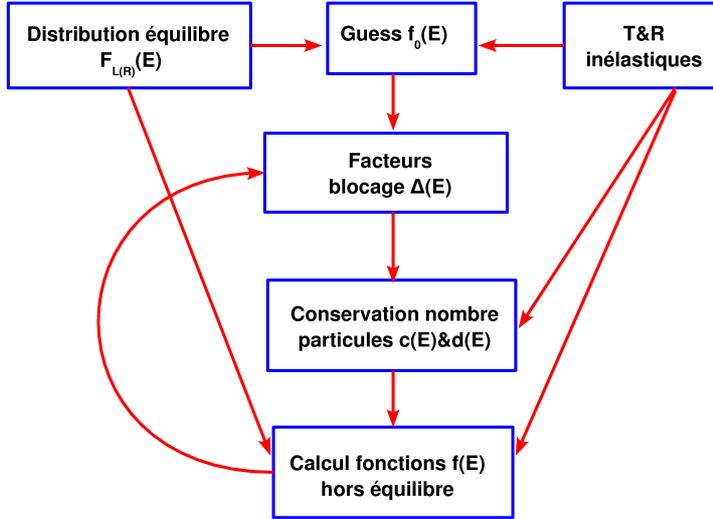


FIG. 8.15 – Schéma de l'algorithme auto-cohérent permettant de calculer les fonctions de distribution hors équilibre électroniques des électrodes droite et gauche.

On se propose de résoudre ce problème de manière itérative (auto-cohérente). Le schéma de l'algorithme de résolution est représenté figure Fig.8.15. Pour ce faire, il est nécessaire de définir un choix initial pour la fonction de distribution hors équilibre, qui ne soit pas trop éloignée de la solution du système non linéaire. Un choix simple consiste à choisir initialement des contributions inélastiques nulles :

$$\begin{aligned}
(f_{+,inel}^{n_{in},n})^R(E') &= 0 \\
(f_{-,inel}^{n_{in},n})^L(E') &= 0
\end{aligned}$$

Les contributions élastiques s'obtiennent simplement comme :

$$\begin{aligned} (f_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E') &= F_L(E) \frac{T_{(Ln_{in}) \rightarrow (Rn_{in})}(E, E)}{T_{(Ln_{in}) \rightarrow (Rn_{in})}(E, E) + R_{(Ln_{in}) \rightarrow (Ln_{in})}(E, E)} \\ (f_{-,el}^{n_{in},n_{in}})^L(E') &= F_L(E) \frac{R_{(Ln_{in}) \rightarrow (Ln_{in})}(E, E)}{T_{(Ln_{in}) \rightarrow (Rn_{in})}(E, E) + R_{(Ln_{in}) \rightarrow (Ln_{in})}(E, E)} \end{aligned}$$

A l'issue du calcul auto-cohérent (voir Fig.8.15), on peut déterminer la contribution totale à la fonction de distribution hors équilibre des électrons ayant subi une transmission de l'électrode de gauche à l'électrode de droite, en partant d'un état asymptotique comportant n_{in} phonons dans le système, et aboutissant à une énergie cinétique E dans l'électrode de droite :

$$(f_{+,tot}^{n_{in}})^R(E) = (f_{+,el}^{n_{in},n_{in}})^R(E) + \sum_m (f_{+,inel}^{n_{in},m})^R(E)$$

L'équation de continuité fournit le courant total issu de l'électrode gauche traversant le système :

$$I_{LS}^{n_{in}} = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (f_{+,tot}^{n_{in}})^R(E)$$

La même démarche peut être effectuée pour calculer le courant total issu de l'électrode droite traversant le système :

$$I_{RS}^{n_{in}} = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (f_{+,tot}^{n_{in}})^L(E)$$

Le courant total traversant le système s'exprime alors comme :

$$I_{LR}^{n_{in},tot} = I_{LS}^{n_{in}} - I_{RS}^{n_{in}}$$

De manière générique, si la population de phonons initiale dans le système est donnée par $P(n)$ (distribution de Bose si équilibre thermodynamique), le courant associé sera donc obtenu en sommant la contribution de chaque population selon la distribution donnée :

$$I_{LR}^{tot} = \sum_{n_{in}=0}^{+\infty} P(n_{in}) I_{LR}^{n_{in},tot}$$

Chapitre 9

Remerciements :

Un grand merci à François Triozon, pour m'avoir initié en première année de thèse au calcul des fonctions de Green d'ordre N . Un grand merci également à l'équipe de Bertrand Raquet, pour son hospitalité et sa disponibilité lors de mes déplacements à Toulouse (la manip. des champs pulsés est réellement impressionnante). Enfin, je ne saurais comment remercier Louis Foà Torres, qui, plus qu'un ami et un collaborateur, fut un véritable guide pour m'initier au monde du transport inélastique cohérent. J'ajoute à ces remerciements toujours trop brefs l'ensemble des collaborateurs auprès desquels j'ai eu la chance de pouvoir travailler et m'enrichir durant ces trois années. Un merci non moins vigoureux à ceux et celles qui ont travaillé au labo. et partagé mon bureau : Alejandro, Blanca, Ivana, Alessandro, Shi-Dong. Je remercie enfin mes proches dont le soutien a été primordial : parents, soeurs, tantes et amis. Un remerciement spécial est adressé à Stephan Roche (remerciement aussi bien scientifique que personnel), pour avoir accepté de me laisser suivre ma propre voie, et dont l'enthousiasme scientifique, la rigueur et l'implication dans son travail de recherche ont constitué un modèle. Mention spéciale pour Stéphanie, sans qui rien n'aurait pu aboutir, et pour baleinot, dont les sanglots nocturnes ont bercé mes nuits et les sourires illuminé mes journées.

Chapitre 10

Publications :

1. *Chemical disorder strength in carbon nanotubes : Magnetic tuning of quantum transport regimes*, Rémi Avriller, Sylvain Latil, François Triozon, X. Blase, et Stephan Roche, Phys. Rev. B, **74**, 121406(2006).
2. *Low-Dimensional Quantum Transport Properties of Chemically-Disordered Carbon Nanotubes : from Weak to Strong Localization Regimes*, Avriller Rémi, Roche Stephan, Triozon Francois, Blase Xavier et Latil Sylvain. Modern Physics Letters B **21**, 1955(2007).
3. *Aharonov-Bohm Conductance Modulation in Ballistic Carbon Nanotubes*, B. Lassagne, J-P. Cleuziou, S. Nanot, W. Escoffier, R. Avriller, S. Roche, L. Forró, B. Raquet, et J.-M Broto, Phys. Rev. Lett. **98**, 176802(2007).
4. *Onset of Landau-Level Formation in Carbon Nanotube-Based Electronic Fabry-Perot Resonators*, Bertrand Raquet, Rémi Avriller, Benjamin Lassagne, Sebastien Nanot, Walter Escoffier, Jean Marc Broto, et Stephan Roche, Phys. Rev. Lett. **101**, 046803(2008).
5. *Non-Equilibrium Energy Gaps in Carbon Nanotubes : Role of Phonon Symmetries*, Luis E. F. Foa Torres, Rémi Avriller et Stephan Roche, Phys. Rev. B **78**, 035412(2008).

Bibliographie

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>
- [2] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase et Stephan Roche, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677(2007).
- [3] *Cinq leçons sur la psychanalyse*, Sigmund Freud, Payot, ISBN-13 : 978-2228894081(2004).
- [4] *L'institution imaginaire de la société*, Cornélius Castoriadis, édition. du Seuil(1975).
- [5] J. W. Mintmire et C. T. White, *Carbon* **33**,7(1995).
- [6] Popov V. N., Van Doren V. E. et Balkanski M., *Phys. Rev. B* **59**, 8355(1999).
- [7] Horacio M. Pastawski, arXiv :0705.0773(2007).
- [8] *Physique mésoscopique des électrons et des photons*, Eric Akkermans et Gilles Montambaux, Collection/Sujet Savoirs Actuels, ISBN 2-86883-712-3(2004).
- [9] *Physique des solides*, Neil. W Ashcroft and N. David Mermin, EDP Sciences, ISBN 2-86883-577-5(2002).
- [10] *'Tight Binding' methods in quantum transport through molecules and small devices : From the coherent to the decoherent description*, Horacio M. Pastawski and Ernesto Medina, arxiv :cond-mat/0103219v1(2001).
- [11] *Mécanique quantique*, Albert Messiah, Dunod, ISBN 9782100073610(1995).
- [12] *Le cours de physique de Feynman : électromagnétisme*, Richard Phillips Feynman, Matthew Sands et Robert Leighton, Dunod, ISBN 2100043161(1999).
- [13] *Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices*, R Landauer, *Philosophical Magazine*(1970).
- [14] Fisher, Daniel S. and Lee, Patrick A., *Phys. Rev. B* **23**, 6851(1981).
- [15] *Some aspects of quantum transport in low dimensional disordered systems*, Christophe Texier, <http://www.lptms.u-psud.fr/membres/texier/research.html>.
- [16] *A new method for the evaluation of electric conductivity in metals*, S.F. Edwards, *Phil. Mag.* **3**, 1020(1958).
- [17] Anderson, P. W.,*Phys. Rev.* **109**, 1492(1958).
- [18] *Methods of quantum field theory in statistical physics*, A.A Abrikosov, L.P. Gorkov et I.E. Dzyaloshinski, Dover publications, ISBN 0-486-63228-8(1963).
- [19] Vollhardt, D. et Wölfle, P., *Phys. Rev. Lett.* **45**, 842(1980).

- [20] Thouless, D. J., Phys. Rev. Lett. **39**, 1167(1977).
- [21] Abrahams, E. and Anderson, P. W. and Licciardello, D. C. et Ramakrishnan, T. V., Phys. Rev. Lett.**42**, 673(1979).
- [22] D.J. Thouless, J. Phys. C : Solid State Phys. **5**, 77-81(1972).
- [23] D.J. Thouless, J. Phys. C : Solid State Phys. **6**, 49(1973).
- [24] *Théorie statistique des champs*, Claude Itzykson et Jean-Michel Drouffe, Collection/Sujet Savoirs Actuels, ISBN 2-86883-360-8(1989).
- [25] *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Supriyo Datta, Cambridge University Press, ISBN-10 : 0521599431(1997).
- [26] Büttiker, M., Phys. Rev. Lett. **57**, 1761(1986).
- [27] Jorge L. d'Amato et Horacio M. Pastawski, Phys. Rev. B **41**, 11(1990).
- [28] S. Datta et R.K. Lake, Phys. Rev. B(RC) **44**, 6538(1991).
- [29] Horacio M. Pastawski, Phys. Rev. B **44**, 12(1991).
- [30] Horacio M. Pastawski, Phys. Rev. B **46**, 7(1992).
- [31] Azbel, M. Ya., Phys. Rev. B *28*, 4106(1983).
- [32] Gavillet J., thèse ONERA-Université Paris Sud(2001).
- [33] Tsuneya Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 777(2005).
- [34] S. Iijima, Nature(London), **354**, 56(1991).
- [35] Radushkevich L.V., Luckyanovich V.M., Zurn Fisic Chim, **26**, 88(1952).
- [36] Monthieux Marc, Kuznetsov Vladimir L., Carbon **44**, 1621(2006).
- [37] *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, R. Saito, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus, Imperial College Press(1998).
- [38] Wallace, P. R., Phys. Rev. **71**, 622(1947).
- [39] N. Mingo, L. Yang, J. Han, et M. Anantram, Phys. Status Solidi (b) **226**, 79(2001).
- [40] Luis E. F. Foa Torres, Rémi Avriller et Stephan Roche, Phys. Rev. B **78**, 035412(2008).
- [41] X. Blase, L.X. Benedict, E.L. Shirley et S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **72**, 1878(1994).
- [42] Luis E. F. Foa Torres et Stephan Roche, Phys. Rev. Lett. **97**, 076804(2006).
- [43] C. T. White et T. N. Todorov, Nature **393**, 240(1998).
- [44] *Mathématiques pour la physique et les physiciens*, Walter Appel, Éditions HK, ISBN-13 : 978-2914010351(2002).
- [45] *More Surprises in Theoretical Physics*, Rudolf Peierls, Princeton Series in Physics, ISBN-13 : 978-0691025223(1991).
- [46] Triozon François, Roche Stephan, Rubio Angel et Mayou Didier, Phys. Rev. B **69**, 121410(2004).
- [47] Norbert Nemeč, Klaus Richter et Gianaurelio Cuniberti, New Journal of Physics **10**, 065014(2008).
- [48] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, et Ph. Avouris, Appl. Phys. Lett. **80**, 2773(2002).
- [49] M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stéphan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth et P. Bernier, Chemical Physics Letters **387**, 193(2004).

- [50] Ewels, C.P. et Glerup, M., Journal of Nanoscience and Nanotechnology **5**, 1345(2005).
- [51] V. Krstić, G. Rikken, P. Bernier, S. Roth et M. Glerup, Europhys. Lett. **77**, 37001(2007).
- [52] Gómez-Navarro C, de Pablo PJ, Gómez-Herrero J, Biel B, Garcia-Vidal FJ, Rubio A. et Flores F., Nature Materials **4**, 534(2005).
- [53] Marc Bockrath, Wenjie Liang, Dolores Bozovic, Jason H. Hafner, Charles M. Lieber, M. Tinkham et Hongkun Park, Science **291**, 283(2001).
- [54] Biel B, García-Vidal FJ, Rubio A. et Flores F., Phys. Rev. Lett. **95**, 266801(2005).
- [55] Choi Hyoung Joon, Ihm Jisoon, Louie, Steven G. et Cohen, Marvin L., Phys. Rev. Lett. **84**, 2917(2000).
- [56] Ch. Adessi, Stephan Roche, et X. Blase, Phys. Rev. B **73**, 125414(2006).
- [57] Latil, Sylvain, Roche, Stephan, Mayou, Didier et Charlier, Jean-Christophe, Phys. Rev. Lett. **92**, 256805(2004).
- [58] Ordejón, Pablo and Artacho, Emilio et Soler, José M., Phys. Rev. B *53*, R10441(1996).
- [59] JM Soler, E. Artacho, J. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, et D. Sanchez-Portal, J. Phys. : Condens. Matter **14**, 2745(2002).
- [60] Rémi Avriller, Sylvain Latil, François Triozon, X. Blase, et Stephan Roche, Phys. Rev. B, **74**, 121406(2006).
- [61] Fano, U., Phys. Rev. **124**, 1866(1961).
- [62] Tekman, Erkan et Bagwell, Philip F., Phys. Rev. B, **48**, 2553(1993).
- [63] Porod, Wolfgang, Shao, Zhi-an et Lent, Craig S., Phys. Rev. B, **48**, 8495(1993).
- [64] S.W. Kim, H.K. Park, H.S. Sim et H. Schomerus, Journal of Physics A : Mathematical and General, **36**, 1299(2003).
- [65] Avriller Remi, Roche Stephan, Triozon Francois, Blase Xavier et Latil Sylvain. Modern Physics Letters B **21**, 1955(2007).
- [66] Y. Imry, Europhys. Lett. **1**, 249(1986.)
- [67] Mahan G.D., Phys. Rev. B **69**, 125407(2004).
- [68] *Systèmes Désordonnés Unidimensionnels*, J.M. Luck, Alea Saclay(1992).
- [69] Anderson P. W., Thouless D. J., Abrahams E. et Fisher D. S., Phys. Rev. B **22**, 3519(1980).
- [70] de Jong M. J. M., Phys. Rev. B **49**, 7778(1994).
- [71] Kostyrko T., Bartkowiak M. et Mahan G. D., Phys. Rev. B **60**, 10735(1999).
- [72] Hjort Mattias et Stafström Sven, Phys. Rev. B **63**, 113406(2001).
- [73] C.W. Beenakker, Rev. Mod. Phys. **69**, 731(1997).
- [74] Mello, Pier A., Phys. Rev. Lett. **60**, 1089(1988).
- [75] Aharonov Y., et Bohm D., Phys. Rev. **115**, 485(1959).
- [76] L. Altshuler, A. G. Aronov, et B. Z. Spivak, JETP Lett. **33**, 94(1981).
- [77] Adrian Bachtold, Christoph Strunk, Jean-Paul Salvetat, Jean-Marc Bonnard, Laszló Forró, Thomas Nussbaumer et Christian Schönenberger, Nature **397**, 673(1999).

- [78] Fujiwara Akihiko, Tomiyama Kozue, Suematsu Hiroyoshi, Yumura Motoo et Uchida Kunio, Phys. Rev. B **60**, 13492(1999).
- [79] Bernhard Stojetz, Csilla Miko, Laszlo Forró, et Christoph Strunk, Phys. Rev. Lett. **94**, 186802(2005).
- [80] Akinobu Kanda, Seiji Uryub, Kazuhito Tsukagoshi, Youiti Ootukaa, et Yoshinobu Aoyagib, Physica B : Condensed Matter **323**, 246(2002).
- [81] R. Peierls, Z. Phys. **80**, 763(1933).
- [82] Luttinger, J. M., Phys. Rev. **84**, 814(1951).
- [83] Hiroshi Ajiki et Tsuneya Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 1255(1993).
- [84] *Mécanique quantique*, Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Laloe, Hermann, ISBN 2705660747(1997).
- [85] Hofstadter Douglas R., Phys. Rev. B **14**, 2239(1976).
- [86] Wannier Gregory H., Rev. Mod. Phys., **34**, 645(1962).
- [87] Roche S., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. et Saito R., Phys. Rev. B **62**, 16092(2000).
- [88] Lee H.-W. et Novikov Dmitry S., Phys. Rev. B **68**, 155402(2003).
- [89] Norbert Nemeč et Gianaurelio Cuniberti, Phys. Rev. B **74**, 165411(2006).
- [90] Young-Woo Son, Jisoon Ihm, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, et Hyoung Joon Choi, Phys. Rev. Lett. **95**, 216602(2005).
- [91] O. N. Dorokhov, JETP Lett. **36**, 318(1982).
- [92] P. A. Mello, P. Pereyra, et N. Kumar, Ann. Phys. (N.Y.) **181**, 290(1988).
- [93] Yositake Takane, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 9(2004).
- [94] F.J. Dyson, J. Math. Phys. **3**,140(1962).
- [95] Muttalib K. A., Pichard J. -L. et Stone A. Douglas, Phys. Rev. Lett. **59**, 2475(1987).
- [96] Bertrand Raquet, Rémi Avriller, Benjamin Lassagne, Sebastien Nanot, Walter Escoffier, Jean Marc Broto, et Stephan Roche, Accepté pour publication dans Phys. Rev. Lett.(2008).
- [97] B. Lassagne, J-P. Cleuziou, S. Nanot, W. Escoffier, R. Avriller, S. Roche, L. Forró, B. Raquet, et J.-M Broto, Phys. Rev. Lett. **98**, 176802(2007).
- [98] Jiang Jie, Dong Jinming et Xing D. Y., Phys. Rev. Lett. **91**, 056802(2003).
- [99] Wenjie Liang, Marc Bockrath, Dolores Bozovic, Jason H. Hafner, M. Tinkham et Hongkun Park, Nature **411**, 665(2001).
- [100] *Transport électronique dans les nanotubes de carbone, étude sous champ magnétique*, Lassagne, Benjamin. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse(2006).
- [101] Heinze S., Tersoff J., Martel R., Derycke V., Appenzeller J. et Avouris Ph., Phys. Rev. Lett. **89**, 106801(2002).
- [102] Léonard François et Tersoff J., Phys. Rev. Lett. **83**, 5174(1999).
- [103] Nakanishi Takeshi, Bachtold Adrian et Dekker Cees, Phys. Rev. B **66**, 073307(2002).
- [104] Su W. P., Schrieffer J. R. et Heeger A. J., Phys. Rev. Lett. **42**, 1698(1979).

- [105] Luis E. F. Foa Torres et Stephan Roche, Phys. Rev. Lett. **97**, 076804(2006).
- [106] Luis E. F. Foa Torres, Rémi Avriller et Stephan Roche, Phys. Rev. B **78**, 035412(2008).
- [107] Ge. G. Samsonidze, E. B. Barros, R. Saito, J. Jiang, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **75**, 155420(2007).
- [108] Dubay O., Kresse G. et Kuzmany H., Phys. Rev. Lett., **88**, 235506(2002).
- [109] Barisic S, Labbe J. et Friedel J., Phys. Rev. Lett. **25**, 919(1970).
- [110] Bonca Janez et Trugman S. A., Phys. Rev. Lett., **75**, 2566(1995).
- [111] H. Ness et A.J. Fisher, Phys. Rev. Lett., **83**, 452-455(1999).
- [112] J. Bonca, S.A. Trugman et I. Batistic, cond-mat/9812252(1998).
- [113] Porezag D., Frauenheim Th., Köhler Th., Seifert G. et Kaschner R., Phys. Rev. B **51**, 12947(1995).
- [114] Foa Torres L. E. F., Pastawski H. M. et Makler S. S., Phys. Rev. B, **64**, 193304(2001).
- [115] Bonca Janez et Trugman S. A., Phys. Rev. Lett., **79**, 4874(1997).
- [116] Europhys. Lett., **51**, 188(2000).
- [117] Wagner, Mathias, Phys. Rev. Lett., **85**, 174(2000).
- [118] Emberly Eldon G. et Kirczenow George, Phys. Rev. B, **61**, 5740(2000).
- [119] Kohn W., Phys. Rev. Lett. **2**, 393(1959).
- [120] Su W. P., Schrieffer J. R. et Heeger A. J., Phys. Rev. B **22**, 2099(1980).
- [121] Polkovnikov A. et Gritsev V., Nature Phys. **4**, 477(2008).
- [122] *Fractional Quantization*, R.B. Laughlin, Nobel Lecture(1998).
- [123] H. Fröhlich, Proc. R. Soc. London, Ser. A **223**, 296(1954).
- [124] J. V. Pulé, A. Verbeure et V. A. Zagrebnov, J. Stat. Phys. **76**, 159(1994).
- [125] *Quantum Theory of Solids*, R. E. Peierls, Oxford University Press, ISBN13 : 9780198507819(2001).
- [126] D. Connétable, G.-M. Rignanese, J.-C. Charlier, et X. Blase, Phys. Rev. Lett. **94**, 015503(2005).
- [127] Mintmire J. W., Dunlap B. I. et White C. T., Phys. Rev. Lett., **68**, 631(1992).
- [128] Piscanec S., Lazzeri M., Mauri Francesco, Ferrari A. C. et Robertson J., Phys. Rev. Lett., **93**, 185503(2004).
- [129] H. Farhat, H. Son, Ge. G Samsonidze, S. Reich, M. S. Dresselhaus, et J. Kong, Phys. Rev. Lett. **99**, 145506(2007).
- [130] Lopez Sancho M. P., Lopez Sancho J. M. et Rubio J., J. Phys. F : Met. Phys. **14**, 1205(1984).
- [131] *The Renormalization Group and Critical Phenomena*, K.G. Wilson, Nobel Lecture(1982).
- [132] Meir Yigal et Wingreen Ned S., Phys. Rev. Lett., **68**, 2512(1992).
- [133] Lippmann, B. A. et Schwinger Julian, Phys. Rev., **79**, 469(1950).

- [134] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres et D. Saint-James, *Journal of Physics C : Solid State Physics* **4**,916(1971).
- [135] *Processus d'interaction entre photons et atomes*, Claude Cohen-Tannoudji, EDP Sciences, ISBN-10 : 2868833586(2000).