



**HAL**  
open science

# Modélisation de l'effet tunnel à un électron dans les dispositifs à nanocristaux semiconducteurs : effet tunnel à un électron assisté par phonon

Audrey Valentin

► **To cite this version:**

Audrey Valentin. Modélisation de l'effet tunnel à un électron dans les dispositifs à nanocristaux semiconducteurs : effet tunnel à un électron assisté par phonon. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT: . tel-00350414

**HAL Id: tel-00350414**

**<https://theses.hal.science/tel-00350414>**

Submitted on 6 Jan 2009

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

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

N° D'ORDRE  
9275



## THÈSE DE DOCTORAT

**SPECIALITE : PHYSIQUE**

*Ecole Doctorale « Sciences et Technologies de l'Information des  
Télécommunications et des Systèmes »*

Présentée par : Audrey VALENTIN

Sujet :

MODELISATION DE L'EFFET TUNNEL A UN ELECTRON DANS LES DISPOSITIFS A  
NANOCRISTAUX SEMICONDUCTEURS : EFFET TUNNEL A UN ELECTRON ASSISTE  
PAR PHONON.

Soutenue le 05 décembre 2008 devant les membres du jury :

M. Régis CARIN	Examineur
Mme Sylvie GALDIN-RETAILLEAU	Directrice de thèse
M. Marc SANQUER	Examineur
M. Abdelkader SOUIFI	Rapporteur
Mme Odile STEPHAN	Examinatrice
M. Olivier VANBESIEN	Rapporteur



## REMERCIEMENTS

A l'issue de cette thèse, je souhaite tout d'abord remercier M. Jean Michel Lourtioz, directeur de l'IEF (Institut d'Electronique Fondamentale), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. Olivier Vanbésien, professeur à l'université de Lille 1, et à M. Abdelkader Souifi, professeur à l'INSA de Lyon, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et pour m'avoir fait l'honneur d'en être les rapporteurs. Je suis très heureuse que le M. Marc Sanquer, directeur de recherche au CEA de Grenoble, M. Régis Carin, directeur du GREYC et professeur à l'Université de Caen, ainsi que Mme Odile Stéphan, professeur à l'Université Paris-Sud 11 m'aient fait l'honneur de participer au jury.

Je tiens également à remercier ma chère directrice de thèse, Sylvie Galdin-Retailleau, professeur à l'Université Paris-Sud 11 où elle occupe avec talent et énergie le poste de vice-doyenne chargée de la direction de l'enseignement. Outre son application et sa grande sympathie, Sylvie sait saisir avec une rapidité stupéfiante les tenants et les aboutissants d'un problème et proposer des solutions qui, dans la grande majorité des cas, produisent vite des résultats. Elle sait également faire jaillir des idées chez son interlocuteur sans imposer ses vues ; à son contact, la notion de maïeutique socratique prend tout son sens et n'est plus seulement une jolie expression permettant de briller dans les dîners. Je souhaite la remercier pour la confiance sans faille qu'elle m'a accordée tout au long de cette thèse et pour sa présence et sa disponibilité, malgré son emploi du temps surchargé.

Mes pensées se tournent aussi avec reconnaissance et affection vers M. Philippe Dollfus, directeur de recherche au CNRS et responsable du département CMO, qui m'a accueillie au sein de son équipe et a assuré une grande partie de mon encadrement, avec gentillesse, bonne

humeur et enthousiasme. Travailler avec Philippe a été extrêmement enrichissant et agréable : patient, à l'écoute, son expertise scientifique n'a pas de prix. Il a également su me communiquer son optimisme et calmer mes inquiétudes, chose qui, à la veille de ma soutenance ou de ma première conférence, n'était pas une mince affaire.

Le département CMO est riche de permanents compétents, agréables et attentionnés pour les thésards. Bien que je n'aie pas travaillé personnellement avec la plupart d'entre eux, ils ont été pour beaucoup dans l'aboutissement de cette thèse à travers de petits services rendus ponctuellement et un soutien constant.

Je pense en premier lieu à M. Arnaud Bournel, dont le rire résonnant dans les couloirs (pas assez souvent à mon goût) éclaire nos journées. Ses précieux conseils m'ont permis d'aborder les enseignements avec sérénité ; collaborer avec lui au cours des TER a été une expérience inoubliable et profitable. Son aide bibliographique, enfin, a été indispensable à la rédaction du premier chapitre de cet ouvrage.

En plus de sa bonne humeur, M. Christophe Chassat, notre talentueux ingénieur numéricien, qui m'a tirée de bien mauvais pas, et ce à de nombreuses reprises. Christophe vous dépanne avec le sourire et en sifflotant, si bien que finalement, un compilateur qui vous insulte en javanais, ça ne paraît plus si terrible.

M. Jérôme Saint-Martin, lui aussi, a permis à ces trois années et quelque d'être joyeuses et productives. Outre son brillant esprit scientifique, Jérôme possède une culture générale impressionnante et variée qui ne cessera jamais de m'épater. Je dois également beaucoup à Mme Valérie Aubry-Fortuna, qui m'a si gentiment soutenue dans les moments difficiles et avec qui j'ai partagé ceux qui l'étaient moins. Pour en finir avec la partie électronique de CMO, j'ai une pensée pour Johann Sée qui m'a laissé les clés des simulations de dispositifs à blocage de Coulomb.

Je n'oublie pas les opérations optiques de CMO, avec Mme Françoise Meyer qui m'a initiée à la spectroscopie Raman, M. Eric Cassan, Mme Delphine Marris-Morini, M. Laurent Vivien (mon formidable voisin de bureau), et M. Anatole Lupu.

A l'administration, Mme Patricia Polselli, Mme Sylvie Durand, Mme Ingrid Frey, Mme Blondine Gabilat-Carnet, entre autres, m'ont particulièrement aidée.

Les enseignements dans lesquels je suis intervenue m'ont permis de rencontrer des personnes formidables.

M. Yves Bernard, mon tuteur de monitorat, a toujours été de bon conseil et m'a permis d'aborder sereinement les enseignements tout en me communiquant sa passion.

J'ai également croisé avec bonheur Mme Elisabeth Dufour-Gergam, Mme Marie Poirier-Quinot, Mme Stéphanie Cassan, M. Laurent Daniel, M. Guillaume Krebs, M. Laurent Simard, M. Pavel Kalugin, Mme Ming Zhang. Chacun d'entre eux m'a montré, à sa façon, une nouvelle facette du métier d'enseignant.

Les secrétaires avec lesquelles j'ai travaillé m'ont toutes épatée par leur gentillesse et leur disponibilité, en particulier Mme Claudine Falcetta, Mme Fabienne Poulton et Mme Françoise Pallais.

Je remercie aussi les doctorants qui ont partagé mon quotidien.

Damien Querlioz en premier lieu, pour qui j'ai maintenant une grande et profonde affection, m'a beaucoup apporté pour définir les objectifs de mon travail. Nous avons eu de longues et productives discussions qui m'ont souvent permis de faire le point et de trouver de nouvelles idées. A cela s'ajoute son contact chaleureux et très agréable qui a rendu chacun des moments passés ensemble très précieux.

Nguyen Huu Nha s'est joint à nous un an après notre arrivée, chanceux que nous sommes. J'ai pu partager avec cet amoureux de la langue française ma propre passion pour la littérature francophone et anglophone. Les questions relatives à la traduction franco-anglaise qu'il m'a posées ont été source de nombreux fous-rires et de grandes hésitations.

Les autres occupants successifs de notre bureau, Karim Huet et Ming Shi, me laisseront eux aussi de très bons souvenirs, tout comme ceux du bureau 113, Hugues Cazin

d'Honincthun (avec qui j'ai pu travailler sur les nanotubes de carbone pendant mon stage de M2R), Do Van Nam (avec qui j'ai eu des échanges très utiles sur les fonctions de Green), Nguyen Viet Hung, Olivier Essner, Xu Shen et les doctorants opticiens Damien Bernier, Sylvain Maine, Yacine Bénachour, Gilles Rasigade, Etienne Gaufrès. J'ai eu des rapports particulièrement agréables avec Fulvio Mazzamuto, qui a été un de mes meilleurs étudiants avant d'être un stagiaire puis un thésard particulièrement sympathique avec lequel je travaillerai sûrement dans les mois à venir. Parmi les stagiaires qui sont passés dans l'équipe, je tiens à citer ici Yann Apertet avec qui j'ai pu travailler durant une semaine trop courte. J'ajoute avec plaisir le nom de l'adorable Francesca Carosella qui a effectué son post-doc au sein de notre équipe.

Je souhaite enfin citer les thésards d'autres équipes de l'IEF, en vrac Hani Hamzeh, Guillaume Mottet, Olivier Garel, Sébastien Brault, Sébastien Nazeer, Yann Le Maho, Stéphanie Haché, Loïc Meignien...

En dehors de l'IEF et de l'Université Paris-Sud, j'ai pu profiter du soutien inconditionnel de ma famille et de mes amis.

Je tiens donc à remercier toute la petite bande d'ingénieurs toujours prompte à rigoler de nos différences de point de vue, Fabian, Duck, Luc, Christophe, Elise, Marc et Emilie.

Je remercie bien sûr mes parents que j'adore et mes adorables beaux-parents. Ils ne m'ont jamais lâchée et se sont ingéniés à me proposer des moyens de me reposer et de me changer les idées en vacances. Mine de rien, ça aide !

Evidemment, je finis par les deux hommes de ma vie, sans qui rien, absolument rien, n'aurait été possible. Mon formidable époux d'abord, Arnaud, qui a subi mes jérémiades et mes récriminations, mes coups de blues et mes coups de sang, mais aussi mes cris de joie et les courses folles à travers l'appartement pour trouver du papier pour noter une idée jaillie en plein dîner. Arnaud m'a toujours écoutée et soutenue ; il a pris sur lui la plupart des soucis logistiques liés à la soutenance pour me garantir une tranquillité d'esprit propice au travail.

Alexandre enfin, mon adorable petit bout de chou, qui est né à la fin de ma deuxième année de thèse, m'a, sans même le savoir, donné l'énergie et l'inspiration sans lesquelles je

n'aurais pu atteindre les buts que je m'étais fixés au départ. Avoir à la maison un jeune enfant vous ramène à l'essentiel ; l'aider à marcher vous fait garder les pieds sur terre ; le voir épaté par un papillon vous rappelle qu'il n'y a pas que les intégrales multiples dans la vie ; le prendre dans ses bras en rentrant le soir vous console de tous les bugs informatiques.





« Les choses ont une vie bien à elles, clamait le gitan avec un accent guttural ; il faut réveiller leur âme, toute la question est là. » [...] « La science a supprimé les distances, proclamait Melquiades. D'ici peu, l'homme pourra voir ce qui se passe en n'importe quel endroit de la terre, sans même bouger de chez lui. »

Gabriel Garcia Márquez, *Cent ans de solitude*, 1967.

A ma grand-mère, Vu Thi Lin.



# TABLE DES MATIERES

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>3</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE 1. CONTEXTE DE L'ETUDE</b>	<b>19</b>
<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>21</b>
<b>II. LES COMPOSANTS A BASE DE NANOCRISTAUX</b>	<b>22</b>
A. LA TECHNOLOGIE CMOS	22
B. LE BLOCAGE DE COULOMB	25
C. LES MEMOIRES FLASH A NANOCRISTAUX	28
D. LE TRANSISTOR A UN ELECTRON	34
E. REALISATIONS EXPERIMENTALES ET SIMULATIONS	43
<b>III. SIMULATION D'UN DISPOSITIF A BLOCAGE DE COULOMB</b>	<b>44</b>
A. L'EFFET TUNNEL	44
B. THEORIE ORTHODOXE	47
C. MODELISATION PHYSIQUE	54
<b>IV. CONCLUSION ET PROBLEMATIQUES DE LA THESE</b>	<b>62</b>
A. TRANSPORT COHERENT ET TRANSPORT SEQUENTIEL	62
B. TRAITEMENT DU TRANSFERT TUNNEL ENTRE DOTS	63
C. L'ELARGISSEMENT PAR COLLISION	65
<b>CHAPITRE 2. MODES DE VIBRATION DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM</b>	<b>67</b>
<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>69</b>

---

<b>II. GENERALITES SUR LES PHONONS</b>	<b>70</b>
A. INTRODUCTION	70
B. THEORIE CLASSIQUE DU CRISTAL HARMONIQUE	76
C. THEORIE QUANTIQUE DES PHONONS	86
D. MODELISATION DES INTERACTIONS	89
<b>III. DISPERSION DES PHONONS DANS LE SILICIUM MASSIF</b>	<b>90</b>
A. NOTATIONS	91
B. QUELQUES MODELES SIMPLES	92
C. MISE EN ŒUVRE D’UN MODELE SIMPLE: LE MODELE DE KEATING	105
D. LE BOND CHARGE MODEL (BCM)	112
E. L’ADIABATIC BOND CHARGE MODEL (ABCM)	117
<b>IV. CALCUL DE LA DISPERSION DES PHONONS DANS LES NANOCRISTAUX DE SILICIUM</b>	<b>126</b>
A. GEOMETRIE DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM	126
B. LES PHONONS DANS UN POINT QUANTIQUE	128
C. APPLICATION DE L’ABCM AUX NANOCRISTAUX DE SILICIUM	133
<b>V. CARACTERISATION DES MODES DE VIBRATION DU NANOCRISTAL</b>	<b>137</b>
A. COMPARAISON AVEC L’EXPERIENCE	137
B. COMPARAISONS AVEC LES MODES DU SILICIUM MASSIF	142
C. NOMBRE DE PHONONS DANS UN NANOCRISTAL	148
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>149</b>
<b><u>CHAPITRE 3. INTERACTION ELECTRON/PHONON DANS LES NANOCRISTAUX DE SILICIUM</u></b>	<b><u>151</u></b>
<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>153</b>
<b>II. ELEMENTS DU FORMALISME DES FONCTIONS DE GREEN</b>	<b>156</b>
A. FONCTIONS DE GREEN	156
B. LA SELF-ENERGY	157
C. EXPRESSION DE LA SELF-ENERGY	159
D. LES FONCTIONS SPECTRALES	163
<b>III. L’ELARGISSEMENT PAR COLLISION DANS LES BOITES QUANTIQUES</b>	<b>165</b>
A. ADAPTATION DU FORMALISME AUX BOITES QUANTIQUES	165
B. FONCTIONS SPECTRALES OBTENUES	169
<b>IV. L’INTERACTION ELECTRON-PHONON DANS UN NANOCRISTAL DE SILICIUM</b>	<b>176</b>

---

A. DENSITE SPECTRALE	176
B. FREQUENCES D'INTERACTIONS OBTENUES	178
C. COMPARAISON AVEC LES FREQUENCES DE TRANSFERT TUNNEL	183
<b>V. TRANSFERT TUNNEL ENTRE DEUX NANOCRISTAUX</b>	<b>184</b>
A. POTENTIEL DE POLARISATION	184
B. CALCUL DES FREQUENCES DE TRANSFERT	186
C. OBTENTION DU COURANT	189
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>196</b>
<b><u>CONCLUSION</u></b>	<b><u>197</u></b>
<b><u>ANNEXES</u></b>	<b><u>201</u></b>
<b>A. TRANSFORMATION D'EWALD</b>	<b>202</b>
<b>B. CARACTERISATION DES MODES PAR PROJECTION</b>	<b>209</b>
<b>C. LES FONCTIONS DE GREEN HORS D'EQUILIBRE</b>	<b>212</b>
<b><u>PUBLICATIONS DE L'AUTEUR</u></b>	<b><u>217</u></b>
<b><u>REFERENCES</u></b>	<b><u>221</u></b>



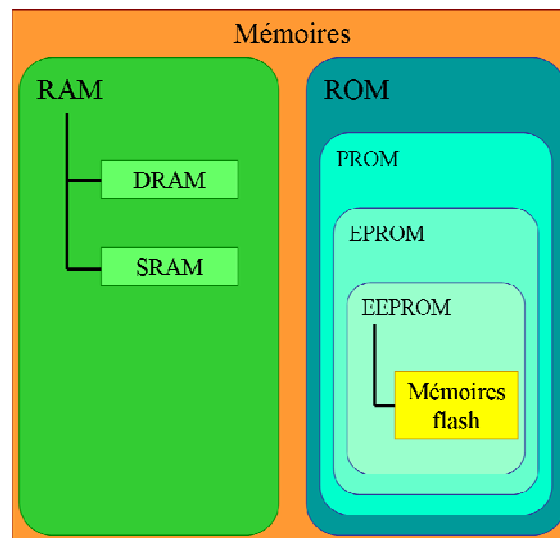
# INTRODUCTION

Qu'elle soit véhiculée sous forme numérique ou analogique, l'information est traitée, dans le cas de la technologie CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), par des circuits à base de MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). Avant ou après son traitement, l'information doit être stockée en mémoire. Les opérations d'écriture et de lecture d'une mémoire RAM sont bien plus rapides que celles d'une mémoire ROM ou d'un disque dur, et ce pour un moindre coût. Les données n'y sont cependant conservées que tant que le dispositif est alimenté. La fragilité des disques durs, liée à leur partie mécanique, diminue fortement leur attrait pour des applications embarquées : dans ce cas, les mémoires tout électriques, de type ROM, sont plus adaptées. Elles peuvent être programmables (PROM), effaçables à l'aide d'un dispositif optique (EPROM), ou enfin effaçables électriquement (EEPROM). Ce type de mémoires offre malheureusement des capacités de stockage très limitées et des temps d'accès importants.

Un dernier type de mémoires allie la non-volatilité des EEPROM à la rapidité d'accès des RAM, les mémoires flash. Très présentes dans les dispositifs embarqués, ces mémoires ont connu une évolution rapide de leurs performances : leur miniaturisation a permis d'améliorer leur capacité de stockage. Cette miniaturisation est appelée à se poursuivre, entraînant une dégradation de la durée de vie des composants et du temps de rétention de l'information.

Pour conserver ces performances, des mémoires flash utilisant les propriétés des nanocristaux semiconducteurs sont étudiées. Les nanocristaux semiconducteurs permettent de créer des dispositifs novateurs tirant profit du phénomène de blocage de Coulomb. Les transistors à un électron, proposés pour des applications en métrologie ou en informatique quantique, sont aussi un exemple de tels dispositifs.





*Types de mémoires communément utilisées en électronique.*

En complément des réalisations expérimentales de ces composants, des simulations basées sur des modèles physiques sont nécessaires. Le but de cette étude est de mettre au point un modèle de simulation physique des dispositifs à nanocristaux de silicium ; elle fait suite aux travaux de J. Sée [SEE'03a] qui ont permis de mettre en place un tel simulateur. Le dispositif modélisé comporte un nanocristal de silicium enrobé de silice ; des électrodes permettent le transfert des électrons par effet tunnel. La structure électronique du nanocristal est déterminée précisément et le calcul du courant dans le dispositif est effectué à partir d'un modèle de transport séquentiel.

Cette thèse a pour but d'étudier des dispositifs comprenant un ou plusieurs nanocristaux avec des outils de simulation appropriés. Pour cela, il est nécessaire d'élargir le champ des possibilités du simulateur existant.

Il s'agit tout d'abord de vérifier l'hypothèse de transport séquentiel en comparant les fréquences d'interaction électron-phonon avec les fréquences de transfert tunnel. En effet, si les fréquences d'interaction électron-phonon sont très supérieures aux fréquences de transfert tunnel, les phonons suffiront à localiser les électrons dans le nanocristal avant leur transfert vers une électrode.

L'étude du transport électronique entre deux nanocristaux doit également être conduite pour simuler, à terme, le courant dans un transistor à un électron comportant plusieurs nanocristaux et le chargement de la grille flottante d'une mémoire flash à travers plusieurs couches de nanocristaux. Pour modéliser précisément le transfert tunnel des électrons d'un nanocristal à l'autre il est nécessaire de bien considérer l'effet des interactions électron-phonon sur l'élargissement des niveaux d'énergie.

Ainsi, pour atteindre les deux objectifs fixés, l'interaction électron-phonon doit être étudiée. Les états électroniques étant déjà connus, les modes des phonons dans les nanocristaux semiconducteurs ont été déterminés et caractérisés au cours de cette thèse.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres.

Le premier chapitre expose le contexte dans lequel se déroule cette étude : les composants à simuler sont décrits, et quelques exemples de réalisations expérimentales sont donnés. Le simulateur utilisé est également présenté dans sa forme initiale.

Le deuxième chapitre s'intéresse aux modes de phonons dans les nanocristaux de silicium. Après une description des modèles développés pour le calcul des modes de phonons dans les cristaux massifs, le calcul des modes de phonons dans les nanocristaux de silicium est exposé et les modes obtenus sont analysés.

Le troisième chapitre, enfin, aborde l'interaction électron-phonon. Les fréquences d'interaction sont calculées et le courant dans un dispositif comportant deux nanocristaux est déterminé. L'influence des différents paramètres du système sur ce courant est étudiée.



# Chapitre 1.

## CONTEXTE DE L'ETUDE

<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>21</b>
<b>II. LES COMPOSANTS A BASE DE NANOCRISTAUX</b>	<b>22</b>
A. LA TECHNOLOGIE CMOS	22
B. LE BLOCAGE DE COULOMB	25
1. L'escalier de Coulomb	26
2. Blocage de Coulomb à température non nulle	27
C. LES MEMOIRES FLASH A NANOCRISTAUX	28
1. Mémoires flash à grille flottante granulaire	29
2. Mémoires flash à jonctions tunnel multiples	31
D. LE TRANSISTOR A UN ELECTRON	34
1. Fonctionnement	35
2. Réalisations expérimentales	36
E. REALISATIONS EXPERIMENTALES ET SIMULATIONS	42
<b>III. SIMULATION D'UN DISPOSITIF A BLOCAGE DE COULOMB</b>	<b>41</b>
A. L'EFFET TUNNEL	44
1. Transport cohérent	44
2. Transport séquentiel	45
B. THEORIE ORTHODOXE	47
1. La jonction tunnel	48
2. Etude du dispositif à blocage de Coulomb	49
3. Application à la simulation d'un SET à nanocristal métallique	53
C. MODELISATION PHYSIQUE	54
1. Structure électronique des nanocristaux de silicium	56

2. Fréquences de transfert	57
3. Calcul du courant	59
<b>IV. CONCLUSION ET PROBLEMATIQUES DE LA THESE</b>	<b>62</b>
A. TRANSPORT COHERENT ET TRANSPORT SEQUENTIEL	62
B. TRAITEMENT DU TRANSFERT TUNNEL ENTRE DOTS	63
C. L'ELARGISSEMENT PAR COLLISION	65

---

## **I. INTRODUCTION**

Alors que les transistors à un électron offrent des perspectives intéressantes dans les domaines de la métrologie et de l'informatique quantique, les mémoires flash à nanocristaux (en particulier les mémoires flash à jonctions tunnel multiples) permettent d'améliorer les performances (durée de vie, temps de rétention de l'information) des mémoires flash actuelles. Ces composants utilisent le phénomène de blocage de Coulomb ; des réalisations expérimentales ont déjà vu le jour. La boîte quantique dans un transistor à un électron ou une mémoire flash peut être réalisée dans de nombreux matériaux : aluminium, silicium, germanium, matériaux III-V [HOCEVAR'07]... Seules les réalisations silicium seront traitées ici ; des réalisations dans d'autres matériaux peuvent être trouvés dans les références de [LEROYER'03; PALUN'03; SEE'03a].

En complément de ces réalisations expérimentales, des simulations ont été effectuées. Plusieurs modèles de dispositifs à double barrière tunnel ont été mis en place. La théorie orthodoxe permet, pour des dispositifs à nanocristal métallique à très faible température, d'obtenir facilement une relation courant-tension dans les dispositifs à double barrière. Une modélisation physique plus poussée est nécessaire dans le cas de nanocristaux semiconducteurs ; un calcul de la structure électronique de la boîte quantique est alors indispensable.

Les problématiques liées à l'émergence des composants à base de nanocristaux seront évoquées dans la partie II. Cette partie décrira également le principe du blocage de Coulomb avant de montrer son effet dans les composants réalisés expérimentalement. Les différentes méthodes de simulation des dispositifs à double barrière seront ensuite résumées (partie II. ). La partie III. , enfin, mettra en lumière les problèmes posés par ces simulations et les méthodes qui seront mises en œuvre dans la suite de ce mémoire pour les résoudre.

## **II. LES COMPOSANTS A BASE DE NANOCRISTAUX**

L'évolution des composants en technologie CMOS menace de diminuer les performances des mémoires flash en termes de durée de vie et de temps de rétention de l'information. L'utilisation de composants à nanocristaux semiconducteurs, tirant profit du phénomène de blocage de Coulomb, est une solution envisagée pour conserver des mémoires performantes. De tels nanocristaux sont en outre utilisés pour mettre en œuvre des composants aux applications novatrices, les transistors à un électron.

Après un rapide retour sur les problématiques liées à la miniaturisation des composants dans la technologie CMOS, une description du phénomène de blocage de Coulomb sera donnée. Quelques réalisations expérimentales de mémoires flash à nanocristaux seront ensuite présentées. Cette partie s'achèvera sur une présentation des transistors à un électron et d'exemples de réalisations expérimentales.

### ***A. La technologie CMOS***

La technologie CMOS domine actuellement le marché de la microélectronique, et la plupart des circuits logiques et des processeurs sont conçus dans le cadre de cette technologie. Les circuits intégrés analogiques sur silicium, exploitant cette technologie, sont en plein essor.

L'information est traitée par des circuits à base de transistors MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) ; elle est mémorisée dans des mémoires, par exemple dans une mémoire flash. Cette dernière, grâce à sa non-volatilité, sa rapidité et ses capacités de stockage importantes, est très utilisée dans les dispositifs portables, tels que les cartes mémoire, les clés USB, les PDA, ou les lecteurs MP3.

La miniaturisation des composants permet d'améliorer la rapidité et la puissance de calcul des circuits réalisés ainsi que les capacités de stockage des mémoires, tout en diminuant leur coût de fabrication grâce à une densité d'intégration accrue. La diminution progressive des dimensions des composants a été annoncée en 1965 par Gordon E. Moore (Figure 1-1) et elle a effectivement été suivie (Figure 1-2) : le prix des transistors a énormément baissé (des estimations ont montré qu'actuellement, la construction d'un transistor présentait un coût identique à l'impression d'un caractère dans un livre) tandis que leur nombre augmentait.

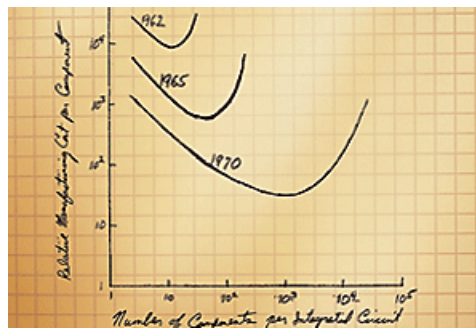


Figure 1-1. Dessin original de Gordon Moore (ordonnées : relative manufacturing cost per component, abscisses : number of components per integrated circuit). ([www.intel.com](http://www.intel.com))

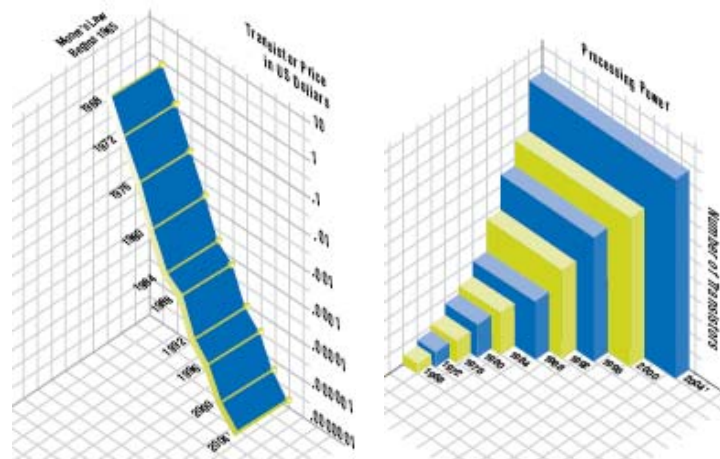


Figure 1-2. Illustrations de la loi de Moore : à gauche, évolution du prix d'un transistor au cours du temps ; à droite, évolution de la puissance dissipée dans une puce et du nombre de transistors par puce au cours du temps ([www.intel.com](http://www.intel.com)).

Cette augmentation de densité associée à une miniaturisation poussée rend toutefois de plus en plus difficile le maintien d'une consommation raisonnable ; il est d'autant plus important de franchir cet obstacle qu'une large part du marché s'oriente vers des systèmes autonomes en énergie. Par ailleurs, la réduction extrême des dimensions des composants fait maintenant apparaître des limites physiques et technologiques qui remettent en cause la pérennité de cette stratégie de miniaturisation [DELEONIBUS'06; LAHMANN'04; SAINT-MARTIN'05].



Du côté des transistors, la technologie CMOS conventionnelle a déjà atteint ses limites. Des transistors exploitant une palette plus large de matériaux (isolant high- $\kappa$ , grille métallique, caissons SiGe) et présentant ainsi de meilleures performances ont récemment été commercialisées (Figure 1-3). Dans un futur proche, des changements plus radicaux, consistant à changer le type de substrat et à multiplier les grilles, sont envisagés [SAINT-MARTIN'05]. A plus long terme, au-delà de l'amélioration de l'architecture des composants CMOS, de nombreuses recherches visent à utiliser des nanostructures pour la conception de dispositifs innovants auxquels il faudra certainement associer des architectures de circuits adaptées. Des nanostructures semiconductrices à base de carbone telles que les nanotubes de carbone [CAZIN D'HONINCTHUN'08; HEINZE'02; JAVEY'04] ou les nanorubans de graphène [LEMME'07; LI, X.'08], au sein desquelles la mobilité des porteurs est très importante, peuvent être insérées dans un MOSFET au niveau du canal, pour obtenir des transistors ultra-rapides.

Du côté des mémoires flash, la réduction des dimensions des composants, en particulier la diminution de l'épaisseur de la couche d'isolant entre la grille flottante et le substrat, va dégrader les performances des composants. D'une part, les risques de claquage du composant sont augmentés, diminuant sa durée de vie (elle est actuellement de l'ordre de 100 000 cycles de programmation/remise à zéro dans une mémoire commerciale de 16 Mo [SPANSION'06]).

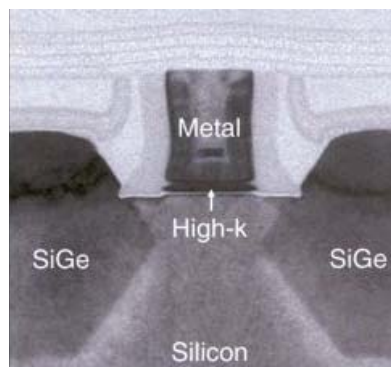


Figure 1-3. Transistor de 45 nm de longueur de grille, incluant un isolant high- $\kappa$  et une grille métallique ([www.intel.com](http://www.intel.com)). Les caissons source et drain en alliage de SiGe permettent de contraindre le canal.

D'autre part, suite à la perte des données mémorisées (les charges stockées dans la grille flottante pouvant la quitter par effet tunnel), le temps de rétention de l'information, de l'ordre de 20 ans actuellement, va devenir insuffisant. A ces deux écueils majeurs s'ajoutent les fortes tensions nécessaires à la programmation du composant (de l'ordre de 10 V) et les longs temps de programmation (de l'ordre de 20  $\mu$ s).

### ***B. Le blocage de Coulomb***

Le blocage de Coulomb apparaît dans les dispositifs présentant deux barrières de potentiel assez fines pour permettre le transfert d'électrons par effet tunnel, entre lesquelles une nanostructure permet de confiner un nombre restreint et contrôlé de porteurs. Il s'agit ainsi de tirer profit des phénomènes quantiques plutôt que de subir leurs effets.

Une telle structure peut être réalisée, par exemple, à partir d'un nanocristal entouré d'isolant, de part et d'autre duquel sont placées des électrodes ; l'épaisseur d'isolant entre les électrodes et le nanocristal doit être assez faible pour que les électrons puissent être transférés par effet tunnel. Ces barrières de faible épaisseur sont les jonctions tunnel (Figure 1-4). La capacité totale du système doit être assez faible pour que l'énergie électrostatique apportée par un électron dans l'îlot soit grande devant l'énergie thermique.

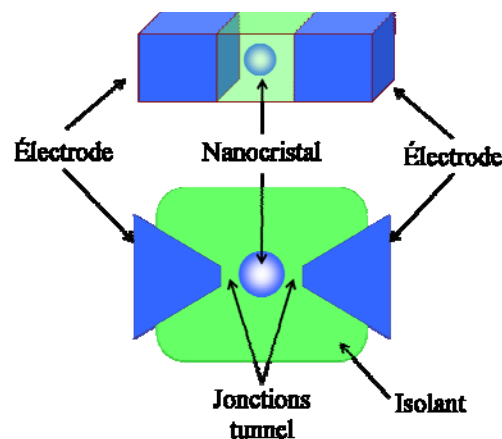


Figure 1-4. Dispositif à double barrière.

## 1. L'escalier de Coulomb

Dans le cas d'un nanocrystal métallique, pour comprendre le principe du blocage de Coulomb, il faut considérer les niveaux de Fermi dans chaque partie du système [GAUTIER'97; GRABERT'92; LEROYER'03; SEE'03a; WASSHUBER'97]. A polarisation nulle, les niveaux de Fermi des électrodes gauche et droite sont alignés (Figure 1-5.a). L'effet tunnel étant conservatif en énergie, un électron ne peut pénétrer dans le nanocrystal que si le niveau de Fermi de la boîte quantique est aligné avec celui de l'électrode. Pour des structures de très faibles dimensions, cependant, le niveau de Fermi dépend du nombre d'électrons dans la boîte. L'ajout d'un électron augmente le niveau de Fermi dans l'îlot de la quantité  $\frac{e^2}{2C}$  où  $C$  est la capacité de la jonction tunnel [AVERIN'91a; AVERIN'91b; LIKHAREV'88]. Si un électron pénètre dans la boîte quantique, son énergie doit donc être égale à celle du niveau de Fermi plus cette quantité, soit le niveau en pointillés sur la Figure 1-5a. A polarisation nulle comme à faible polarisation (Figure 1-5b), le transfert d'un électron est ainsi impossible : on est en régime de blocage de Coulomb.

Lorsque la polarisation est suffisante, le niveau de Fermi avec un électron en plus s'aligne avec celui de l'électrode de gauche. Un électron peut alors entrer dans la boîte (Figure 1-5c). L'ajout d'un second électron est alors impossible, puisque le nouveau niveau de Fermi auquel il faut inévitablement ajouter la quantité  $\frac{e^2}{2C}$  est au-dessus du niveau de Fermi de l'électrode de gauche. Nous sommes de nouveau en régime de blocage, et ce tant que l'électron est dans la boîte. Il lui est tout à fait possible d'en sortir, le niveau de Fermi de l'électrode de droite étant bien en dessous de celui de la boîte. Dès la sortie d'un électron, un autre peut prendre sa place : les électrons passent ainsi un à un à travers la structure, donnant lieu à un courant.

Lorsque l'on augmente de nouveau la polarisation, il devient possible, de la même manière, de faire passer les électrons deux par deux à travers la structure (Figure 1-5d). La caractéristique courant/tension d'une telle structure a donc la forme d'un escalier, si les conditions évoquées plus loin (II. B. 2. et III. B. 2. b) sont bien respectées.

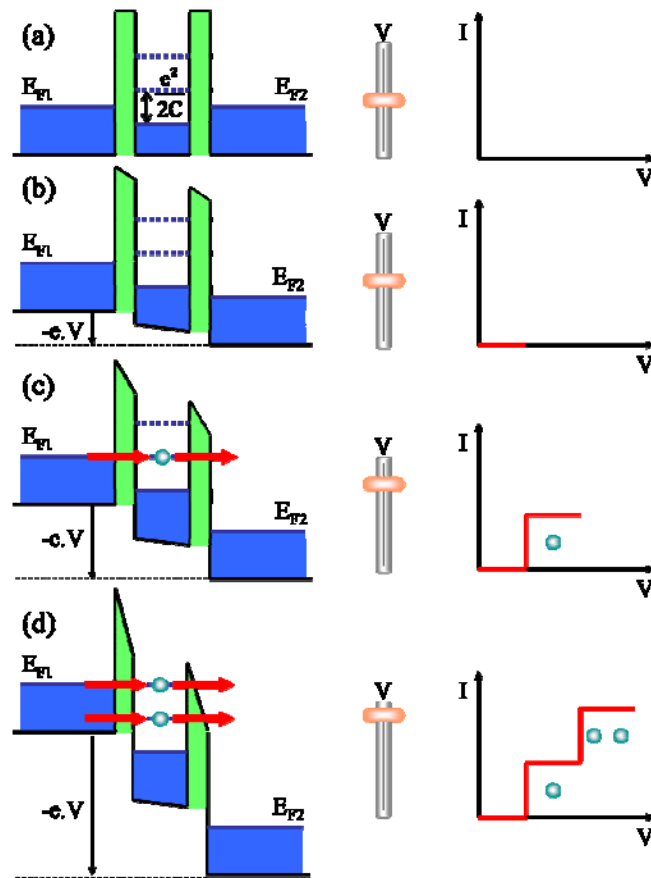


Figure 1-5. Evolution du courant en fonction de la tension aux bornes du dispositif à blocage de Coulomb. (a) et (b) : régime de blocage de Coulomb ; (c) premier palier de Coulomb, les électrons passent un par un à travers la structure ; (d) deuxième palier de Coulomb, les électrons passent deux par deux à travers la structure.

Dans le cas d'un nanocristal semiconducteur, les niveaux d'énergie quantifiés sont à considérer.

## 2. Blocage de Coulomb à température non nulle

La distribution des électrons dans les électrodes étant déterminée par la distribution de Fermi, à température non nulle, quelques électrons peuvent avoir une énergie supérieure à celle du niveau de Fermi. Ces électrons peuvent alors être transférés dans la boîte à travers la

barrière (Figure 1-6), même en régime de blocage de Coulomb. Cet effet « adoucit » la pente de l'escalier de Coulomb.

Une haute température peut ainsi faire disparaître totalement le blocage de Coulomb : il suffit, pour cela, que l'énergie thermique  $k_B T$  soit supérieure à l'énergie nécessaire pour ajouter un électron à la boîte quantique,  $\frac{e^2}{2C}$ . Pour assurer l'apparition du blocage de Coulomb, la capacité d'une jonction tunnel doit donc être inférieure à  $\frac{e^2}{2k_B T}$ , ce qui limite les dimensions de la boîte quantique. Les dimensions appropriées de la boîte quantique dépendent donc de la température maximale à laquelle le dispositif doit fonctionner.

### C. Les mémoires flash à nanocristaux

Pour augmenter la durée de vie des mémoires flash standard (Figure 1-7a), l'idée a d'abord été avancée de remplacer sa grille flottante par une couche de nanocristaux, ou grille flottante granulaire (Figure 1-7b) [DE SALVO'03; MOLAS'04; MOLAS'06; OHBA'02; TIWARI'96].

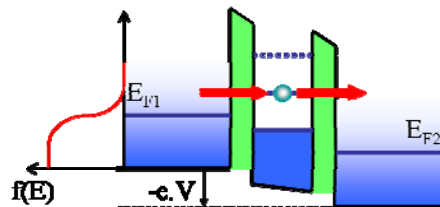


Figure 1-6. Effet de la température sur le blocage de Coulomb : à cause de la distribution de Fermi (courbe rouge à gauche), le transfert tunnel devient possible même quand le niveau de Fermi de l'électrode est toujours en dessous de celui du nanocristal.

Une telle structure présente un avantage non négligeable concernant la durée de vie du composant : le claquage de l'isolant sous un nanocristal n'empêchera pas le composant de fonctionner. Le chargement de cette grille flottante granulaire a lieu par effet tunnel : les charges sont transférées à travers une barrière de potentiel. Dans de tels dispositifs ne comportant qu'une barrière, le blocage de Coulomb n'est pas exploité.

Tirer profit du blocage de Coulomb permet néanmoins d'accroître le temps de rétention de l'information. Pour cela, un dispositif comportant deux barrières de potentiel autour d'une nanostructure a été mis en place [DELERUYELLE'03; DELERUYELLE'04] : il s'agit de charger la grille flottante à travers une couche de nanocristaux (Figure 1-7c). L'ensemble grille de commande – nanocristaux – grille flottante est similaire à celui présenté dans la partie B. Le chargement, en outre, a lieu à partir de la grille de commande et non plus du canal pour diminuer la tension de programmation.

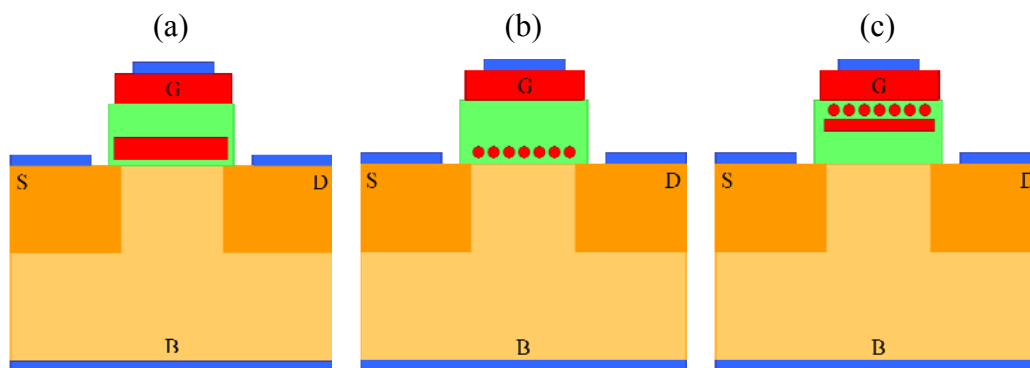


Figure 1-7. Architectures de mémoires flash. (a) architecture standard, avec grille flottante de polysilicium ; (b) architecture alternative, avec grille flottante granulaire ; (c) architecture alternative, avec grille flottante à chargement par la grille via une couche de nanocristaux.

## 1. Mémoires flash à grille flottante granulaire

De nombreuses réalisations expérimentales de mémoires flash à grille flottante granulaire ont été effectuées. Par exemple, Tiwari [TIWARI'96], De Salvo [DE SALVO'03] et plus récemment Molas [MOLAS'04; MOLAS'06] (dans ce dernier cas, le composant a été conçu pour démontrer la faisabilité de ces dispositifs et n'a pas été optimisé) ont réalisé des couches de nanocristaux auto-assemblés, réalisés par CVD : une couche de silice contenant un excès de silicium est déposée puis soumise à un recuit qui provoque une cristallisation du silicium en excès sous forme de nanocristaux [KOUKOS'08]. La Figure 1-8 montre les structures obtenues : les nanocristaux se repèrent facilement dans l'oxyde amorphe.

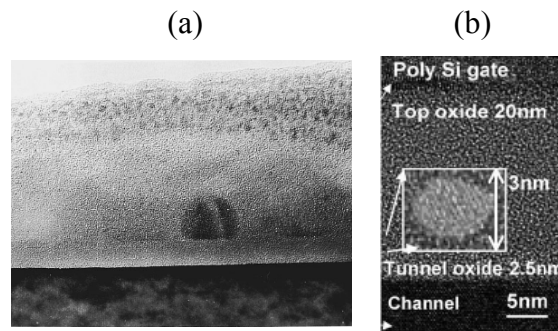


Figure 1-8. Vues MET de grilles flottantes granulaires réalisées par (a) Tiwari (le substrat apparaît en bas de l'image) [TIWARI'96] ; (b) Molas (le substrat et la grille apparaissent en haut et en bas respectivement) [MOLAS'04; MOLAS'06].

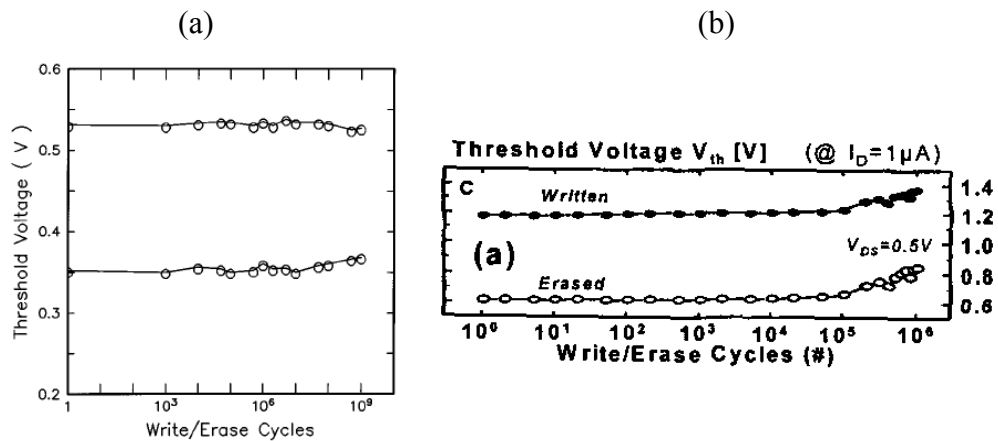


Figure 1-9. Durée de vie des composants réalisés (a) par Tiwari [TIWARI'96] ; (b) par De Salvo [DE SALVO'03]. Les tensions de seuil lorsque la cellule est chargée (written) et la tension de seuil lorsque la cellule est déchargé (erased) restent différentes après de nombreux cycles d'écriture et de mise à zéro.

Les tensions de seuil des composants changent bien lorsque la grille flottante granulaire est chargée (Figure 1-9). Au bout de  $10^9$  cycles de chargement et déchargement de la grille flottante, le composant fonctionne toujours, ce qui indique une durée de vie des composants supérieure à celle d'une mémoire flash commerciale actuelle ( $10^5$  cycles pour [SPANSION'06]). Dans le cas de la mémoire réalisée par De Salvo, le temps de rétention de l'information atteint

10 ans, et la programmation requiert une tension de grille de 12 V pendant 500  $\mu$ s. Ces performances sont du même ordre que celles des mémoires commerciales, ce qui permet d'envisager la commercialisation de cette technologie.

## 2. Mémoires flash à jonctions tunnel multiples

Des composants à double couche de nanocristaux ont également été étudiés. Ces composants stockent l'information dans une grille flottante granulaire composée de nanocristaux de 10 nm de diamètre, à laquelle les charges du canal ont accès à travers une couche de nanocristaux plus petits, de 5 nm de diamètre (Figure 1-10 a) [OHBA'02]. Des mémoires flash à grille flottante granulaire sans la deuxième couche de nanocristaux ont également été réalisées ; il apparaît que, lorsque l'on compare les performances des deux composants, les mémoires à double nanocristaux présentent un temps de rétention de l'information plus élevé (Figure 1-10 b). En effet, le blocage de Coulomb empêche, dans les dispositifs à double nanocristaux, les fuites de charges par effet tunnel direct.

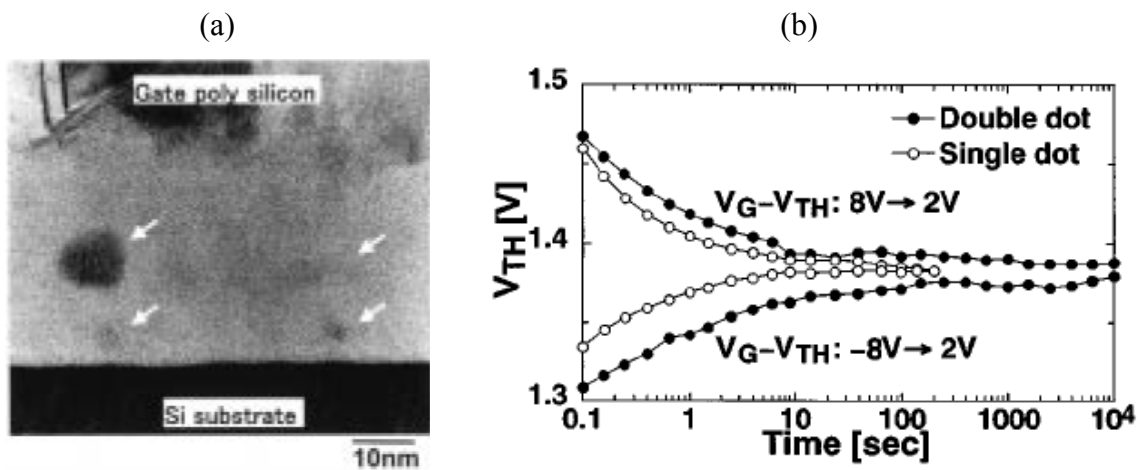


Figure 1-10. Mémoire flash à grille flottante granulaire réalisée par Ohba. (a) vue MET des double nanocristaux, entre le substrat et la grille de commande ; (b) temps de rétention de l'information pour des composants à simple nanocristal et à double nanocristal [OHBA'02].



Par ailleurs, il a été démontré que l'ingénierie des barrières tunnel permettait d'améliorer les tensions et les temps de programmation des mémoires à grille flottante [LIKHAREV'98]. L'insertion de nanocristaux au sein de barrières permettrait ainsi, non seulement d'augmenter le temps de rétention de l'information, mais aussi d'améliorer les performances électriques des mémoires en termes de programmation.

Deleryelle a ainsi construit des mémoires à jonctions tunnel multiples en insérant une couche de nanocristaux auto-alignés de 3 nm de diamètre entre la grille flottante et la grille (Figure 1-11) ; la programmation a lieu, cette fois, par transfert de charges entre la grille flottante et la grille de contrôle [DELERUYELLE'03; DELERUYELLE'04]. Ce transfert depuis la grille de contrôle doit permettre d'utiliser des tensions de programmation moins élevées.

Des tensions de programmation de 6 V pour 500  $\mu$ s ont été obtenus (Figure 1-12 a). Ces tensions sont effectivement plus faibles que celles imposées par la mémoire de De Salvo [DE SALVO'03]. Les temps de rétention de l'information sont, comme ceux des cellules mémoire de Ohba, bien meilleurs pour le dispositif à jonctions tunnel multiples (Figure 1-12 b). Une simulation basée sur la théorie orthodoxe (voir III. B. ) permet d'expliquer ces bonnes caractéristiques par une manifestation du blocage de Coulomb : les courants de fuite sont bien moins élevés dans le dispositif à jonction tunnel multiples que dans un dispositif à grille flottante classique. Par cette simulation, il a également été prévu que l'utilisation de nanocristaux plus petits diminue encore les courants de fuite [DELERUYELLE'04; LEROYER'03].

Ces résultats prometteurs permettent d'envisager des architectures plus développées, basées sur le même concept. Pour améliorer encore le temps de rétention de l'information, la grille flottante pourrait être chargée à travers plusieurs couches de nanocristaux [PALUN'03]. Dans de telles architectures, les électrons sont transférés d'un nanocristal à l'autre et pas seulement entre des électrodes et un nanocristal, ce qui diffère des dispositifs conventionnellement étudiés.

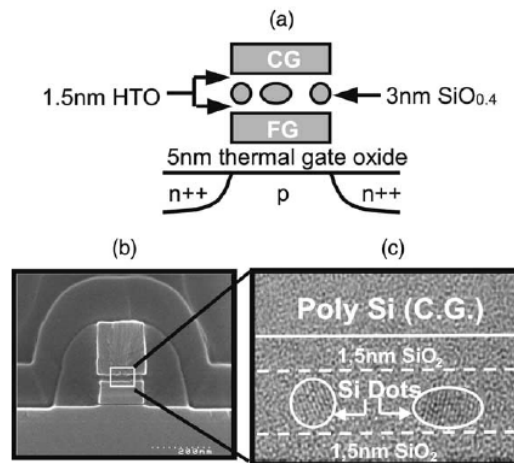


Figure 1-11. Le dispositif conçu par Deleruyelle. (a) schéma du composant ; (b) vue MEB du dispositif ; (c) vue MET de la grille de commande et des nanocristaux [DELERUYELLE'03; DELERUYELLE'04].

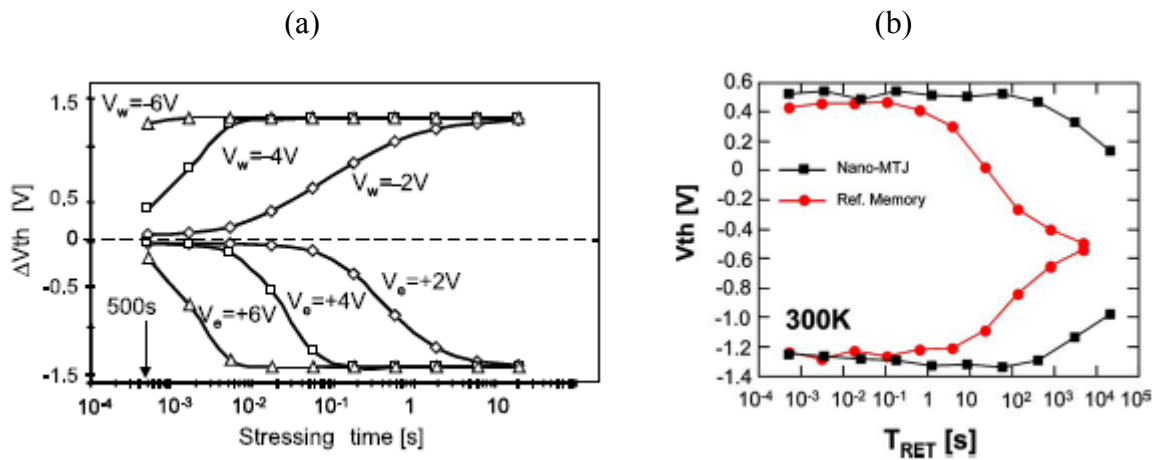


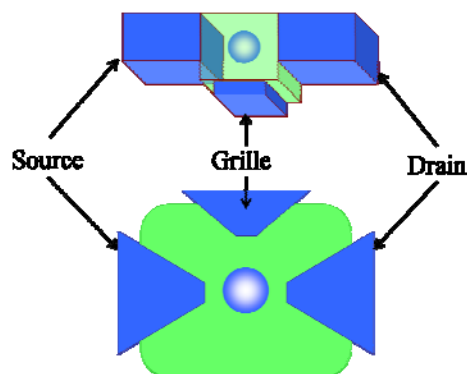
Figure 1-12. Caractéristiques électriques de la mémoire à jonctions tunnel multiples. (a) Variation de la tension de seuil obtenue en fonction du temps et de la tension de programmation ; (b) Temps de rétention de l'information comparés des deux dispositifs [DELERUYELLE'04].

### ***D. Le transistor à un électron***

Les nanocristaux ne permettent pas seulement de concevoir des mémoires aux caractéristiques électriques intéressantes, mais aussi de créer des composants nouveaux. En particulier, le transistor à un électron (*Single Electron Transistor*, SET) propose théoriquement un contrôle parfait du courant. Ces composants (Figure 1-13) sont constitués d'un nanocristal métallique ou semiconducteur, séparé des électrodes de source et drain par des barrières tunnel. L'état électronique du nanocristal est contrôlé par la grille.

Les très faibles courants mis en œuvre dans ces dispositifs permettent de minimiser les fuites, mais c'est cette faiblesse même qui fait du SET un composant peu adapté à des utilisations électroniques traditionnelles. Les SET sont en outre très sensibles aux charges parasites ; leur réalisation technologique est, du fait de ses très faibles dimensions, loin d'être des plus aisées. Enfin, le SET ne présente un fonctionnement optimal qu'à très faible température.

Des applications plus éloignées de l'électronique traditionnelle ont été proposées pour les SET : pour des mesures de la température des électrons [HOFFMANN'07] , bit quantique [ELZERMAN'04], mesure de l'état de bits quantiques dans une double boîte quantique [GORMAN'05], source de courant [PEKOLA'08], mesure de capacité [CLARK'95]... Des circuits réalisant des opérations simples ont aussi été étudiés [MEENDERINCK'07; ZHANG'07].



*Figure 1-13. Schéma d'un transistor à un électron faisant apparaître la structure à double barrière*

## 1. Fonctionnement

Un SET (Figure 1-13) a une structure proche de celle du dispositif à double barrière tunnel (Figure 1-4). Il suffit d'ajouter au dispositif à double barrière tunnel une grille qui, par couplage capacitif, contrôle l'état du nanocristal. Le blocage de Coulomb n'a donc lieu que lorsque la tension entre la source et le drain (comme pour n'importe quel dispositif à double barrière) et la tension de grille le permettent. Ces conditions de tension, représentées en deux dimensions, permettent de tracer un diagramme de stabilité.

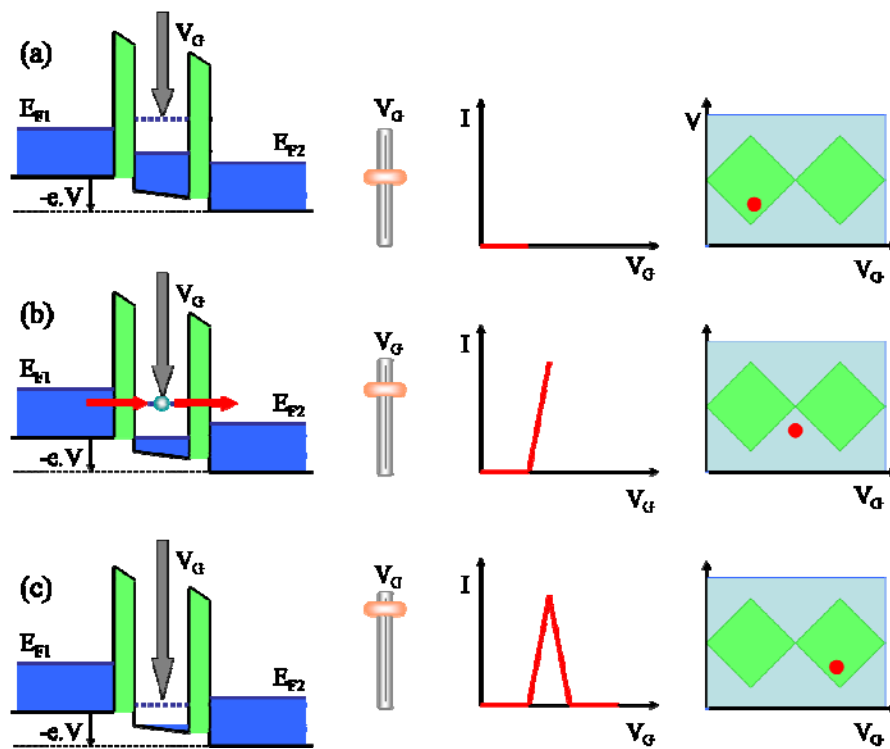


Figure 1-14. Evolution du courant en fonction de la tension de grille d'un SET, à tension  $V$  fixée. Le diagramme de droite est le diagramme de stabilité : les zones de blocage sont en vert, les zones pour lesquelles un courant peut passer sont en bleu. La tension de grille modifie l'état électronique du nanocristal (a) et (c) : le transfert d'électrons est impossible ; (b) pic de conductance, les électrons passent à travers la structure.

Par exemple, pour une polarisation source-drain trop faible pour sortir du régime de blocage de Coulomb (Figure 1-14 a), à tension de grille nulle, le courant est nul. Si, en conservant la même polarisation source-drain, on augmente la tension de grille, les niveaux dans la boîte quantique se déplacent. Pour une polarisation de grille donnée, le passage des électrons devient possible et un courant traverse la structure (Figure 1-14 b). Lorsque la tension de grille est trop élevée, on retrouve le régime de blocage de Coulomb (Figure 1-14 c).

## 2. Réalisations expérimentales

Dans le cas particulier des réalisations à partir de nanostructures de silicium, plusieurs voies ont été envisagées ces dernières années pour concevoir les transistors. Quelques exemples de ces réalisations sont donnés dans les pages suivantes ; la liste est loin d'être exhaustive !

### a) SET à nanocristaux auto-assemblés

Le SET réalisé par Choi en 1998 est basé sur des nanocristaux auto-assemblés [CHOI'98]. Des nanocristaux de dimensions variant de 8 à 10 nm ont été obtenus par LPCVD (*Low Chemical Vapor Deposition*) suivi d'un recuit à 620°C (Figure 1-15 a) ; des électrodes d'aluminium ont ensuite été déposées et gravées par lithographie électronique (Figure 1-15 b et c).

Les caractéristiques courant-tension de grille obtenues à 300 K font bien apparaître des pics de conductance (Figure 1-15 d). Une réalisation plus récente, basée elle aussi sur des nanocristaux de silicium auto-assemblés, a été effectuée par Tan en 2003 [TAN'03]. Les films réalisés contiennent des nanocristaux de silicium de tailles variant autour de 6 nm ; après dopage, ils ont été gravés de manière à former le SET (Figure 1-16 a). La caractéristique courant-tension de grille obtenue à 77 K présente des oscillations ; si le courant ne prend pas vraiment la forme des pics attendus, sa valeur est plus élevée que dans le dispositif de Choi.

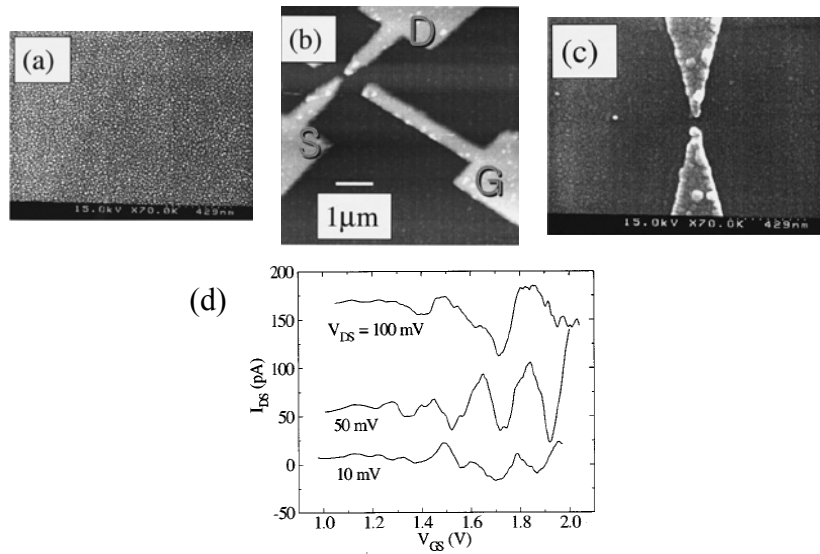


Figure 1-15. SET réalisé par Choi. (a) Nanocristaux auto-assemblés obtenus par LPCVD ; (b) Vue par AFM du dispositif comportant les électrodes de drain (D), de source (S) et la grille (G) ; Vue par AFM de la région active du dispositif ; (d) Caractéristiques courant-tension de grille du dispositif [CHOI'98].

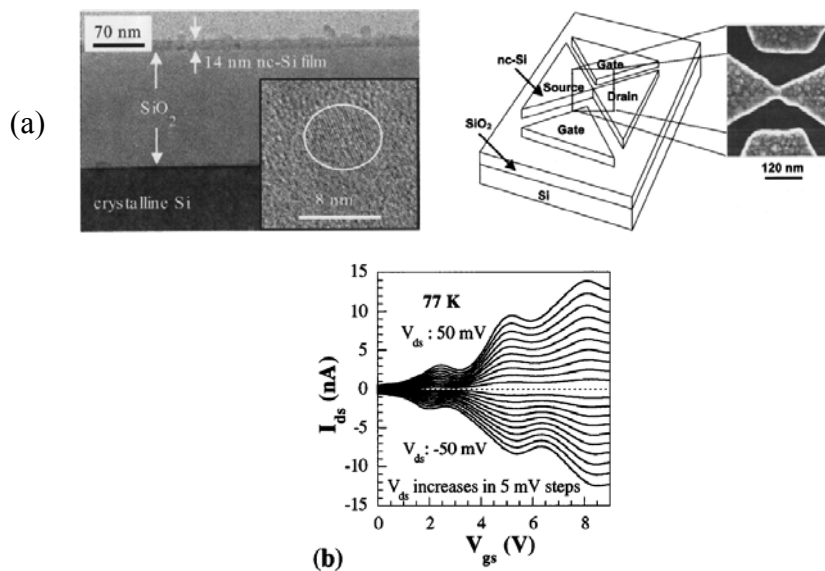


Figure 1-16. SET réalisé par Tan. (a) vue TEM du film de nanocristaux (à gauche) et vue MEB du dispositif (à droite) ; (b) caractéristiques courant-tension de grille obtenues pour ce dispositif à 77 K [TAN'03].

*b) SET obtenus par lithographie*

Des procédés de gravure ont également été testés pour la réalisation de SET. Pennelli a fabriqué en 2006 un SET en gravant d'abord latéralement une structure unidimensionnelle par lithographie électronique, puis par gravure humide avec un alignement de masques très précis pour obtenir un îlot de silicium relié par des jonctions très peu épaisses aux électrodes (Figure 1-17 a) [PENNELLI'06]. La caractérisation électrique de ce composant s'est révélée délicate suite à une très forte sensibilité aux conditions extérieures ; la présence de marches sur la caractéristique courant-tension de drain suggère néanmoins la présence d'effets mono-électroniques (Figure 1-17 b).

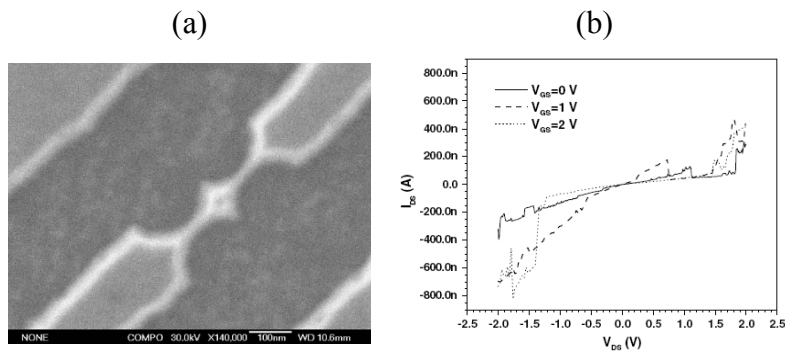


Figure 1-17. SET réalisé par Pennelli. (a) vue MEB de la structure ; (b) caractéristiques courant-tension de drain obtenues [PENNELLI'06].

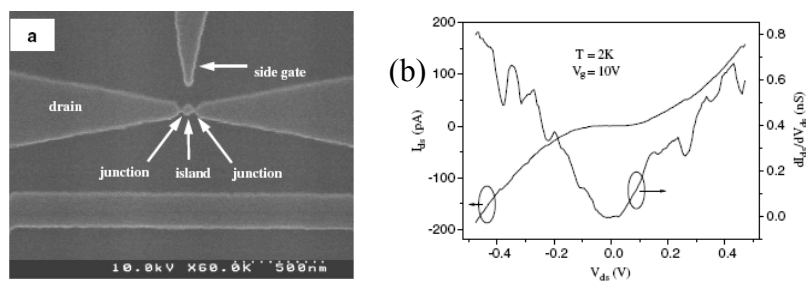


Figure 1-18. SET réalisé par Wang. (a) vue MEB du dispositif ; (b) Caractéristique courant-tension de drain obtenue à 2 K [WANG'07]

Des techniques de gravure pour affiner les structures jusqu'à obtention d'îlots ont également été utilisées par Wang [WANG'07]. Le dispositif de la Figure 1-18 a été réalisé par lithographie électronique et caractérisé. Un début de courbe en escalier a été obtenu.

### c) SET à nanofils

Il est également possible de créer des SET à partir de nanofils [HOFHEINZ'06; '07]. Les fils sont fabriqués par lithographie électronique puis gravure humide de la couche de silicium d'un substrat SOI, puis ils sont fortement dopés par implantation ionique, sauf dans les zones masquées par les espaceurs et la grille, pour créer les contacts. Les régions sous les espaceurs forment des barrières de potentiel tandis que la grille crée la boîte quantique dans la partie qu'elle surplombe (Figure 1-19 a). Ces dispositifs présentent des pics de conductance périodiques (Figure 1-19 b) et un diagramme de stabilité très régulier (Figure 1-19 c) à basse température. Les composants réalisés sont en outre très reproductibles et leurs caractéristiques sont peu bruitées.

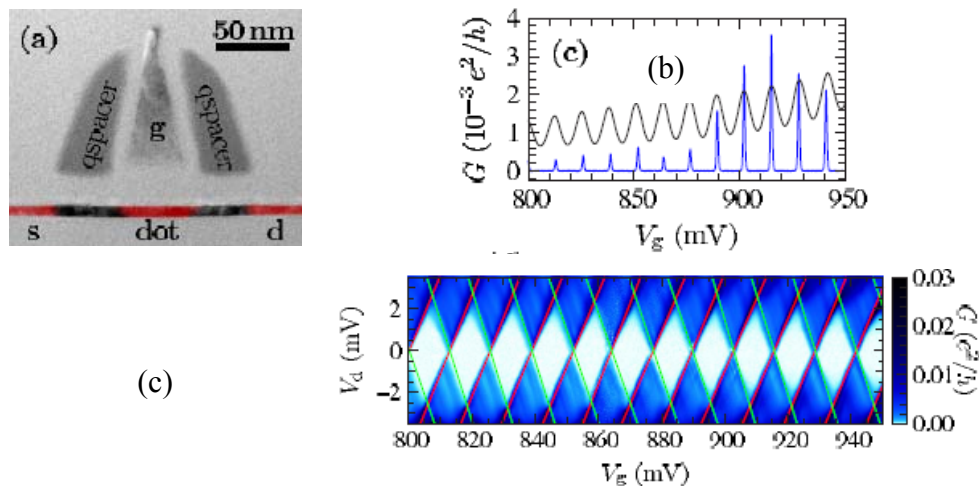


Figure 1-19. SET de Hofheinz. (a) vue MET du dispositif, faisant apparaître la source (s), la boîte quantique (dot), le drain (d) et la grille (g) ; (b) conductance en fonction de la tension de grille à 0,4 mK (courbe bleue) et à 4,2 K (courbe noire) ; (c) diagramme de stabilité du dispositif [HOFHEINZ'07].



### d) SET à barrières commandées

Le SET de Jones utilise une boîte quantique constituée d'une zone de silicium faiblement dopée entourée de barrières de potentiel commandées par des électrodes [JONES'06].

Partant d'un substrat faiblement dopé, une implantation ionique suivie d'un recuit a permis de créer les électrodes du dispositif ; d'autres électrodes créées par lithographie électronique permettent de commander des barrières de potentiel (Figure 1-20 a). Ce dispositif comprend deux grilles ; deux caractéristiques courant-tension de grille ont donc été mesurées (Figure 1-20 b) et deux diagrammes de stabilités ont été tracés (Figure 1-20 c). Les pics de courant sont cette fois bien marqués.

Un dispositif comportant des barrières commandées a été réalisé récemment pour des applications radiofréquences [ANGUS'07; '08]. Deux électrodes, réalisées par lithographie électronique, contrôlent la hauteur des barrières, définissant la boîte quantique dont l'état est contrôlé par une électrode de grille (Figure 1-21). La conductance présente des oscillations périodiques et un diagramme de stabilité régulier.

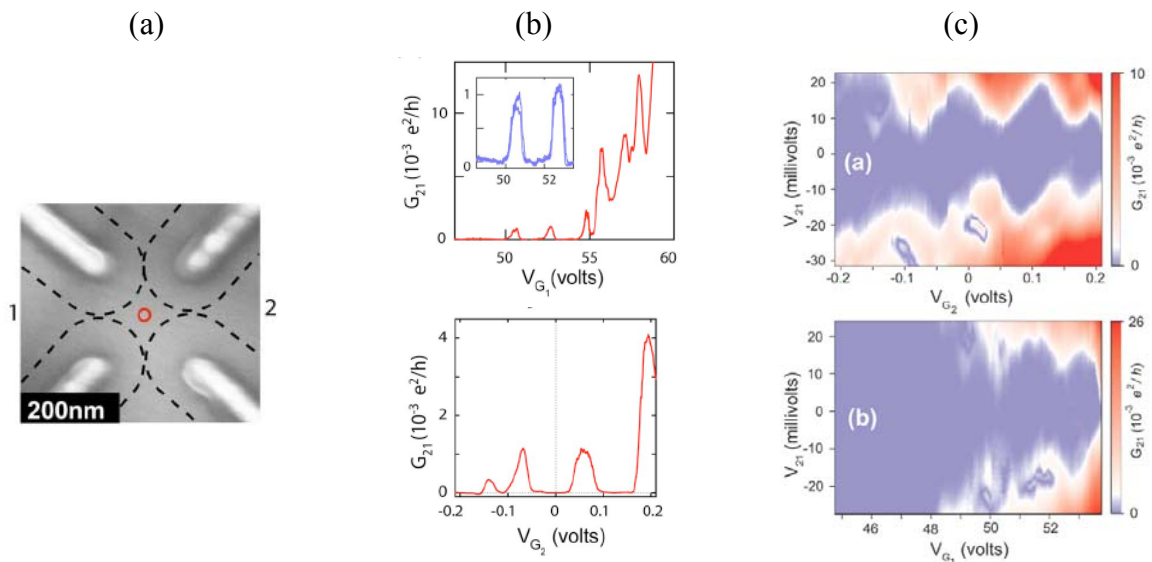


Figure 1-20. SET réalisé par Jones. (a) vue MEB du dispositif ; (b) caractéristiques courant-tension de grilles en utilisant la grille 1 (à gauche sur (a)) et la grille 2 (à droite sur (a)) ; (c) diagrammes de stabilité obtenus en utilisant la grille 2 (en haut) et la grille 1 (en bas) [JONES'06].

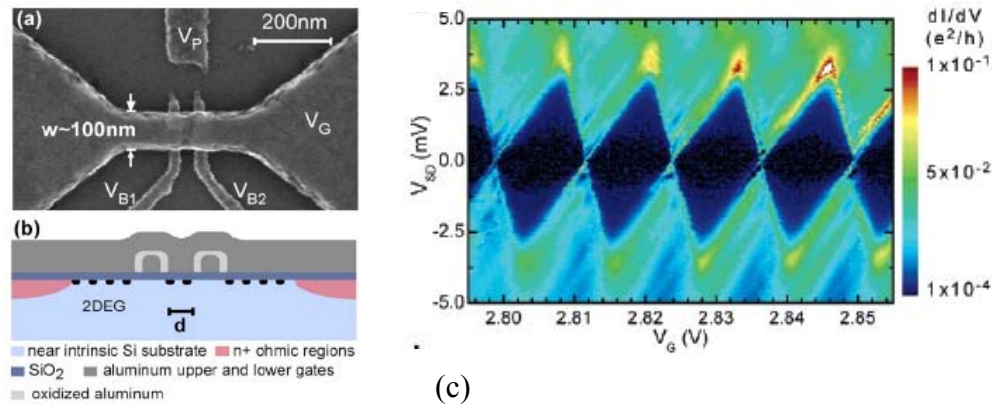


Figure 1-21. SET réalisé par Angus. (a) vue MEB du dispositif. Les électrodes B1 et B2 contrôlent les hauteurs de barrière, l'électrode G est la grille du SET ; (b) schéma du dispositif vu de côté. la largeur de la boîte quantique est notée  $d$  [ANGUS'08] ; (c) diagramme de stabilité du dispositif [ANGUS'07].

### e) SET contenant plusieurs boîtes quantiques

Des transistors à un électron contenant plusieurs boîtes quantiques ont enfin été réalisés. L'une des premières réalisations, due elle aussi à Choi, n'était pas intentionnelle : la caractérisation électrique à faible température d'un SET fabriqué à partir d'un fil quantique de silicium montrait une modulation des pics de courant obtenus [CHOI'02]. Les auteurs ont attribué cette modulation à la présence accidentelle d'un second îlot quantique.

La même année, une équipe japonaise a fabriqué un SET à partir d'un fil quantique sur lequel plusieurs constriction ont permis d'obtenir plusieurs îlots [NAKAJIMA'02]. Les caractéristiques électriques obtenues présentent un comportement interprété par la propagation d'un soliton dans le dispositif ; trois ans plus tard, la même équipe a pu caractériser plus finement ce dispositif et montrer que le soliton s'étendait sur toute la rangée d'îlots [OHKURA'05].

Plus récemment, une réalisation à partir d'un fil comportant trois barrières commandées a permis d'obtenir un diagramme de stabilité en nids d'abeille [FUJIWARA'06]. L'abaissement

de la barrière centrale permet de passer d'un SET comportant deux petites boîtes quantiques à un SET comportant une grande boîte quantique (Figure 1-22).

Lorsque la boîte quantique est obtenue à partir d'un film de nanocristaux, plusieurs nanocristaux peuvent participer au courant. Une étude des diagrammes de stabilité de tels dispositifs a permis à une équipe anglo-japonaise de retrouver les différentes configurations possibles [KHALAFALLA'06] ; le diagramme en nids d'abeille correspond toujours à la configuration comportant deux îlots et trois barrières tunnel. Ces diagrammes ont été analysés à l'aide d'une simulation électrique [IKEDA'06].

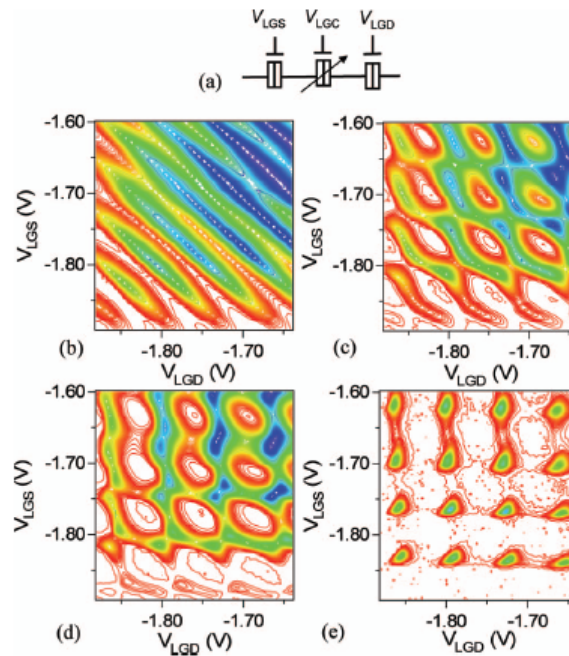


Figure 1-22. Diagrammes de stabilité (ici obtenus en traçant les contours du courant de drain) d'un dispositif à triple barrière schématisé en (a). La barrière du milieu voit sa hauteur augmenter graduellement entre les diagrammes (b) et (d). Le diagramme (b), en diamants, est celui d'un SET comportant une grande boîte quantique, les autres, en nids d'abeille, sont ceux d'un SET comportant deux petites boîtes [FUJIWARA'06].

### ***E. Réalisations expérimentales et simulations***

Les simulations de mémoires flash à nanocristaux ont permis d'expliquer les différences qu'elles présentent avec les mémoires flash conventionnelles [DELERUYELLE'04; LEROYER'03]. Elles ont également permis de prévoir grossièrement l'évolution des caractéristiques des composants avec les dimensions du dispositif.

De telles simulations sont ainsi indispensables pour prévoir le fonctionnement et aider à l'optimisation des mémoires telles que les mémoires à jonctions tunnel multiples, en particulier celles comprenant plusieurs couches de nanocristaux.

De telles simulations ont également été effectuées pour les transistors à un électron [IKEDA'06; LEROYER'03; PALUN'03]. Ces simulations sont basées sur la théorie orthodoxe qui permet d'expliquer facilement les phénomènes ayant lieu dans les dispositifs à double barrière. Ces simulations sont néanmoins basées sur un modèle qui, dans le cas des nanocristaux semiconducteurs et à température non nulle, est de validité discutable. Il est donc nécessaire, pour étudier des dispositifs à nanocristaux de silicium à température non nulle, de développer un modèle reposant sur des bases physiques plus rigoureuses.

### **III. SIMULATION D'UN DISPOSITIF A BLOCAGE DE COULOMB**

Pour comprendre le comportement de composants tels que le SET ou la mémoire flash à nanocristaux, la simulation d'un dispositif tel que celui décrit sur la Figure 1-4 est indispensable.

Il existe essentiellement deux types de modèles pour de tels dispositifs : un modèle électrique, qui représente la jonction tunnel par des composants électroniques passifs, et une approche physique, basée sur une description quantique du transfert tunnel et des états électroniques. Si le premier modèle présente une plus grande simplicité conceptuelle permettant de simuler composants et circuits, le second est susceptible d'offrir une meilleure précision au prix d'un temps de calcul plus long.

#### ***A. L'effet tunnel***

La modélisation électrique ou physique des dispositifs à blocage de Coulomb repose en grande partie sur la modélisation de l'effet tunnel. Selon le dispositif, le transport des électrons par effet tunnel peut être cohérent ou séquentiel. Le traitement des transferts d'électrons sera effectué, dans le premier cas, à l'aide d'un formalisme quantique, et dans le second cas, à l'aide d'un formalisme semi-classique [FERRY'04; QUERLIOZ'08].

#### **1. Transport cohérent**

Le passage d'un paquet d'ondes à travers une barrière de potentiel par effet tunnel est un cas d'école des situations spécifiques à la physique quantique [COHEN-TANNOUJI'73]. Lorsqu'un paquet d'ondes atteint la barrière, une partie est réfléchi, tandis qu'une fraction de ce paquet est transmise sous la forme d'une onde évanescente. Si la barrière est assez fine, il est possible que l'amplitude de cette onde évanescente ne soit pas nulle de l'autre côté où elle reprend la forme d'un paquet d'ondes planes (Figure 1-23). On considère alors, bien que ce soit intuitivement difficile à appréhender, que la particule associée à l'onde est des deux côtés de la barrière à la fois. Les ondes initiale et finale sont cohérentes entre elles, ce qui conduit à désigner ce type de transfert sous le terme de transport cohérent.

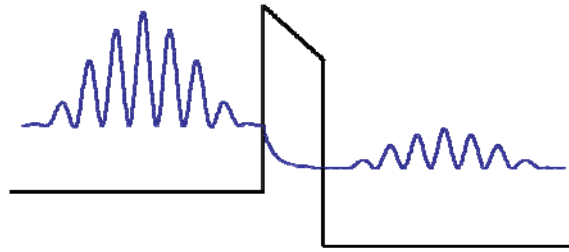


Figure 1-23. Représentation schématique du passage d'un paquet d'ondes dont la probabilité de présence est représentée en bleu à travers une barrière de potentiel (traits noirs) par effet tunnel.

Les diodes à effet tunnel résonnant (*Resonant Tunneling Diode*, RTD) [DATTA'97] exploitent le transport cohérent par effet tunnel. Bien que la RTD ait une structure proche de celle d'un dispositif à blocage de Coulomb, avec une double barrière tunnel, le confinement des porteurs n'existe que dans la direction du transport. Ce confinement plus faible que dans un dispositif à nanocristal permet de traiter le transport dans une RTD comme un transport cohérent.

## 2. Transport séquentiel

Du fait de la présence d'une onde évanescence, la probabilité de présence de l'onde transmise est bien plus faible que celle de l'onde incidente. Ainsi, si la barrière est assez épaisse, une approche perturbative peut alors être appliquée au problème. Une telle approche permet d'utiliser la règle d'or de Fermi pour établir la fréquence à laquelle la transition tunnel de l'état 1 à l'état 2 a lieu [COHEN-TANNOUJJI'73]

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 \cdot \delta(E_2 - E_1) \quad (1-1)$$

où  $M_{12}$  est l'élément de matrice de l'hamiltonien décrivant la perturbation. Un tel traitement ne tient pas compte de la cohérence entre l'onde incidente et l'onde transmise, les deux fonctions d'onde étant déterminées indépendamment l'une de l'autre. Il s'agit d'un transport séquentiel. C'est ce mode de transport qui est, du fait de la forte localisation des électrons dans les boîtes quantiques, privilégié dans les dispositifs à blocage de Coulomb. La

différence entre le transport cohérent et le transport séquentiel sera abordée plus en détails dans la partie IV. A.

Dans le cas d'un continuum d'états de chaque côté de la barrière tunnel la fréquence de transfert tunnel de l'état 1 à l'état 2 s'obtient en faisant la somme des fréquences calculées pour chaque énergie

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_{C1}}^{+\infty} \int_{E_{C2}}^{+\infty} |M_{12}|^2 \rho_1(E_1) \rho_2(E_2) f(E_1 - E_{F1}) [1 - f(E_2 - E_{F2})] \delta(E_2 - E_1) dE_1 dE_2 \quad (1-2)$$

où  $\rho(E)$  est la densité d'états et  $f(E)$  la distribution de Fermi-Dirac. La conservation de l'énergie, traduite par la fonction  $\delta(E_2 - E_1)$  permet de simplifier cette expression

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{\max(E_{C1}, E_{C2})}^{+\infty} |M_{12}|^2 \rho_1(E) \rho_2(E) f(E - E_{F1}) [1 - f(E - E_{F2})] dE \quad (1-3)$$

Dans le cas du dispositif à double barrière (Figure 1-4), quatre fréquences de transfert, notées  $\Gamma_{G \rightarrow \text{dot}}$ ,  $\Gamma_{\text{dot} \rightarrow G}$ ,  $\Gamma_{D \rightarrow \text{dot}}$  et  $\Gamma_{\text{dot} \rightarrow D}$  (G désigne l'électrode de gauche, D l'électrode de droite et dot le nanocristal) doivent être calculées. Le courant peut ensuite être déterminé à partir de la méthode de l'équation maîtresse. Cette méthode permet de déterminer le courant à partir des fréquences de transfert tunnel [FERRY'97; GRABERT'92; SEE'03a]. Il s'agit de trouver la probabilité  $P_n(t + dt)$  d'avoir  $n$  électrons dans la boîte quantique à l'instant  $t + dt$ . Pour cela, on ajoute la probabilité d'avoir, à l'instant  $t$ ,  $n$  électrons dans la boîte et que rien ne se soit passé pendant la durée  $dt$ , à celle d'avoir  $(n-1)$  électrons dans la boîte et qu'un électron ait pénétré dans le nanocristal, à celle, enfin, d'avoir  $(n+1)$  électrons dans le nanocristal et qu'un en soit sorti.

$$\begin{aligned} P_n(t + dt) = & P_n(t) [1 - \Gamma_{G \rightarrow \text{dot}}(n) dt] [1 - \Gamma_{D \rightarrow \text{dot}}(n) dt] [1 - \Gamma_{\text{dot} \rightarrow D}(n) dt] [1 - \Gamma_{\text{dot} \rightarrow G}(n) dt] \\ & + P_{n-1}(t) [\Gamma_{G \rightarrow \text{dot}}(n-1) dt + \Gamma_{D \rightarrow \text{dot}}(n-1) dt] \\ & + P_{n+1}(t) [\Gamma_{\text{dot} \rightarrow G}(n+1) dt + \Gamma_{\text{dot} \rightarrow D}(n+1) dt] \end{aligned} \quad (1-4)$$

En négligeant les termes du second ordre en  $dt$  on trouve l'équation maîtresse<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt}(t) = & -P_n(t) [\Gamma_{G \rightarrow \text{dot}}(n) + \Gamma_{D \rightarrow \text{dot}}(n) + \Gamma_{\text{dot} \rightarrow D}(n) + \Gamma_{\text{dot} \rightarrow G}(n)] \\ & + P_{n-1}(t) [\Gamma_{G \rightarrow \text{dot}}(n-1) + \Gamma_{D \rightarrow \text{dot}}(n-1)] \\ & + P_{n+1}(t) [\Gamma_{\text{dot} \rightarrow G}(n+1) + \Gamma_{\text{dot} \rightarrow D}(n+1)] \end{aligned} \quad (1-5)$$

Cette équation se résout matriciellement pour trouver la probabilité  $P(t) = e^{-\Gamma t} P(0)$ , où  $\Gamma$  est la matrice constituée des fréquences de transfert [SEE'03a]

$$\Gamma = \begin{pmatrix} \Gamma^0(1) & \Gamma^-(1) & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \Gamma^-(n-1) & \Gamma^0(n-1) & \Gamma^+(n-1) & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \Gamma^-(n) & \Gamma^0(n) & \Gamma^+(n) & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \Gamma^-(n+1) & \Gamma^0(n+1) & \Gamma^+(n+1) & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \Gamma^-(N) & \Gamma^0(N) \end{pmatrix}$$

$$\text{où } \begin{cases} \Gamma^+(n) = \Gamma_{G \rightarrow \text{dot}}(n) + \Gamma_{D \rightarrow \text{dot}}(n) \\ \Gamma^-(n) = \Gamma_{\text{dot} \rightarrow G}(n) + \Gamma_{\text{dot} \rightarrow D}(n) \\ \Gamma^0(n) = \Gamma_{G \rightarrow \text{dot}}(n) + \Gamma_{D \rightarrow \text{dot}}(n) + \Gamma_{\text{dot} \rightarrow D}(n) + \Gamma_{\text{dot} \rightarrow G}(n) \end{cases}$$

où  $N$  est le nombre maximum d'électrons dans la boîte. Le courant prend enfin la forme

$$I = -e \sum_n P_n(t \rightarrow \infty) [\Gamma_{\text{dot} \rightarrow D}(n) - \Gamma_{D \rightarrow \text{dot}}(n)] \quad (1-6)$$

## B. Théorie orthodoxe

La théorie orthodoxe permet de modéliser un dispositif à nanocristal tel que celui de la Figure 1-4, moyennant l'hypothèse que la différence d'énergie entre deux niveaux est négligeable devant l'énergie de chargement  $\frac{e^2}{2C}$  : le nanocristal est donc métallique

<sup>1</sup> On peut démontrer (Diu, B., C. Guthmann, D. Lederer and B. Roulet (1989). Physique Statistique. Hermann, Paris.) que tout processus markovien stationnaire (le transfert tunnel d'un électron en est un) voit la probabilité de ses événements décrite par une équation maîtresse de ce type.



[LEROYER'03; LIKHAREV'99]. Ce modèle n'est en principe satisfaisant qu'à très faible température et pour des tensions appliquées faibles.

## 1. La jonction tunnel

Lors de la description rapide du phénomène de blocage de Coulomb présentée en II. B. , une capacité  $C$  a été introduite. Cette capacité faisait déjà référence au modèle électrique de la jonction tunnel.

Les jonctions tunnel, présentes dans les dispositifs tels que celui de la Figure 1-4, sont composées d'une électrode, d'une fine couche d'isolant, et d'un nanocristal métallique ou semiconducteur. Une telle alternance de matériaux se comporte comme un condensateur et peut être caractérisée par sa capacité  $C$ . Contrairement à un condensateur classique pour lequel le courant est dû à une variation de charges puisqu'aucune charge ne peut le traverser, la jonction tunnel peut laisser passer des charges. Elle a donc également un comportement résistif et peut être caractérisée par sa résistance  $R$  (Figure 1-24). Une jonction tunnel est ainsi à la fois une résistance et un condensateur<sup>1</sup> [GRABERT'92; LEROYER'03; SEE'03a; WASSHUBER'97].

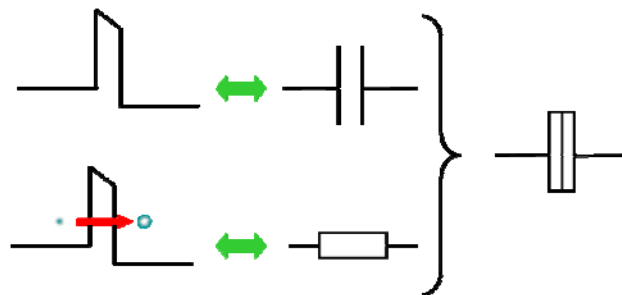


Figure 1-24. Modèle de la jonction tunnel. Lorsqu'aucun électron n'est transféré (en haut), la jonction se comporte comme un condensateur ; lors du transfert d'un électron elle se comporte comme une résistance (en bas).

<sup>1</sup> Cette « double nature » de la jonction tunnel est une conséquence de la dualité onde-corpuscule caractérisant l'électron : l'électron est une onde qui peut être transférée par effet tunnel, ce qui conduit à considérer la jonction tunnel comme une résistance, mais c'est aussi un corpuscule à l'origine de l'effet capacitif de la jonction.

Si la capacité de la jonction tunnel se retrouve aisément, le concept de résistance tunnel est un peu moins évident. Le courant à travers la barrière s'obtient en comptant les charges passant de gauche à droite et en retirant à ce résultat les charges passant de droite à gauche

$$I = -e[\Gamma_{G \rightarrow D} - \Gamma_{D \rightarrow G}] \quad (1-7)$$

En insérant (1-3) dans (1-7), on trouve pour le courant

$$I = -e \frac{2\pi}{\hbar} \int_{\max(E_{CG}, E_{CD})}^{+\infty} |M_{GD}|^2 \rho_G(E) \rho_D(E) [f(E - E_{FG}) - f(E - E_{FD})] dE \quad (1-8)$$

En considérant que le dispositif fonctionne à très faible température, les distributions de Fermi peuvent être considérées comme des fonctions échelon, ce qui conduit à

$$I = -e \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_{FG}}^{E_{FD}} |M_{GD}|^2 \rho_G(E) \rho_D(E) dE \quad (1-9)$$

Si la tension appliquée aux bornes du dispositif est suffisamment faible, les densités d'états et l'élément de matrice varient peu sur l'intervalle d'intégration. Le courant peut donc enfin s'écrire

$$I = -e \frac{2\pi}{\hbar} |M_{GD}|^2 \rho_G \rho_D (E_{FD} - E_{FG}) \quad (1-10)$$

$$I = \left[ e^2 \frac{2\pi}{\hbar} |M_{GD}|^2 \rho_G \rho_D \right] V$$

Par analogie avec la loi d'Ohm, on définit l'expression de la résistance tunnel

$$R = \frac{\hbar}{2\pi e^2 |M_{GD}|^2 \rho_G \rho_D} \quad (1-11)$$

## 2. Etude du dispositif à blocage de Coulomb

Intéressons-nous maintenant à la structure de la Figure 1-4, modélisée à l'aide des jonctions tunnel définies précédemment (Figure 1-25), à température nulle, avec, pour simplifier le problème, un nanocristal métallique.

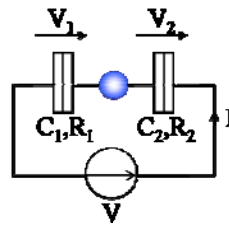


Figure 1-25. Modèle électrique de la structure à double barrière tunnel.

### a) Conditions de transfert

Pour déterminer dans quelles conditions un électron peut être transféré des électrodes au nanocristal, un bilan énergétique est nécessaire [FERRY'97; GRABERT'92; LEROYER'03; SEE'03a; WASSHUBER'97].

L'énergie totale du système est la somme de l'énergie potentielle électrostatique  $E_p(n) = \frac{C_1 C_2 V^2 + (ne)^2}{2C_{eq}}$  où  $C_{eq} = C_1 + C_2$  et  $n$  est le nombre d'électrons dans la boîte quantique, et du travail reçu par le dispositif  $W(n_1, n_2) = \frac{eV}{C_{eq}}(n_1 C_2 + n_2 C_1)$  où  $n_1$  (respectivement  $n_2$ ) est le nombre d'électrons passant par la jonction 1 (respectivement 2). On trouve donc

$$E(n_1, n_2) = \frac{1}{2C_{eq}}(C_1 C_2 V^2 + (ne)^2) + \frac{eV}{C_{eq}}(n_1 C_2 + n_2 C_1) \quad (1-12)$$

Il suffit alors de considérer les transitions permettant de diminuer l'énergie. Par exemple, le passage d'un électron de l'électrode à la boîte via la jonction 1 ne peut avoir lieu que si  $E(n_1 + 1, n_2) - E(n_1, n_2) < 0$  soit  $\frac{e}{2C_{eq}}[(2n+1)e + 2VC_2] < 0$ . Ceci permet d'écrire la

condition  $V < -\frac{e}{2C_2}(2n+1)$ .

Une étude des différentes transitions permet de montrer l'existence de seuils dépendant du nombre d'électrons dans la boîte

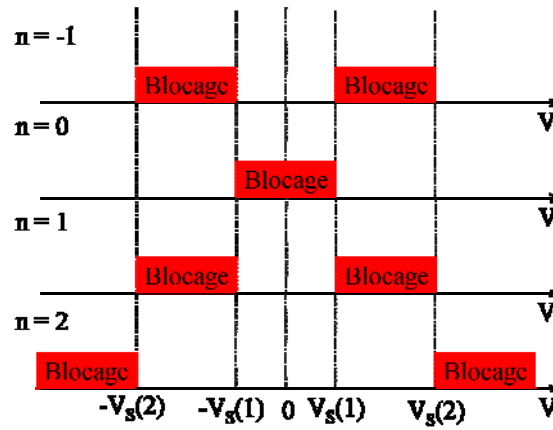


Figure 1-26. Zones de blocage (en rouge) en fonction de la tension aux bornes du dispositif et du nombre d'électrons dans le nanocristal. On a posé  $C_{eq} = 2C_1 = 2C_2$ .

$$V_s(n) = (2n + 1) \min\left(\frac{e}{2C_1}, \frac{e}{2C_2}\right) \quad (1-13)$$

Les tensions pour lesquelles le dispositif est en régime de blocage en fonction du nombre d'électrons dans le nanocristal sont représentées sur la Figure 1-26.

### b) Fréquences de transfert et courant

L'expression des fréquences de transfert est donnée par (1-3) et peut être simplifiée en introduisant la résistance tunnel

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{e^2 R} \int f(E - E_{F1}) [1 - f(E - E_{F2})] dE \quad (1-14)$$

En posant  $\Delta E_{12}(n) = E_{F1} - E_{F2}$  (la position du niveau d'énergie dans le nanocristal, qui est forcément 1 ou 2, dépend du nombre d'électrons dans le nanocristal), après quelques manipulations des exponentielles contenues dans la fonction de Fermi-Dirac, les fréquences de transfert s'écrivent

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2}(n) = \frac{1}{e^2 R} \frac{\Delta E_{12}(n)}{1 - e^{\Delta E_{12}(n)/k_B T}} \quad (1-15)$$

où les différences d'énergie  $\Delta E_{12}(n)$  sont calculées à partir des énergies (1-12). Le courant est enfin déterminé grâce à la méthode de l'équation maîtresse (1-6).

Les résistances et les capacités des deux jonctions tunnel influent fortement sur les caractéristiques courant/tension obtenues à partir d'un modèle simple [SEE'03a] (Figure 1-27) : la caractéristique en marches d'escalier n'est visible que lorsque la capacité et la résistance de la deuxième jonction sont beaucoup plus élevées que celles de la première. Un tracé du courant obtenu, pour plusieurs températures, est donné en Figure 1-28. On voit effectivement apparaître un escalier dont les marches sont lissées lorsque la température augmente.

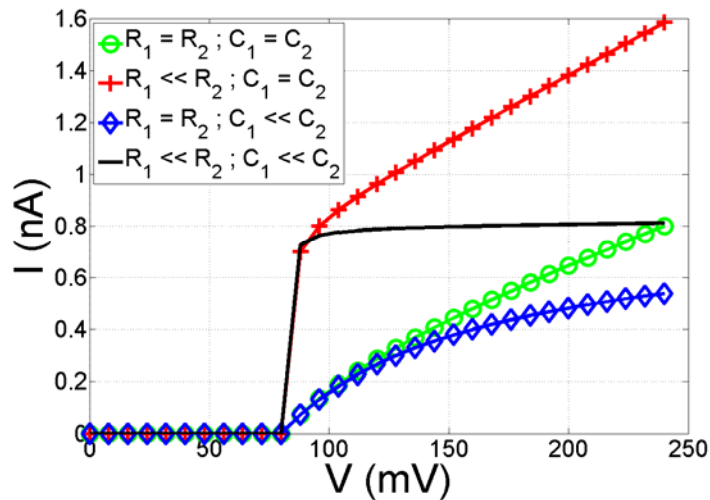


Figure 1-27. Caractéristique courant/tension du dispositif de la Figure 1-25 pour plusieurs résistances et capacités.

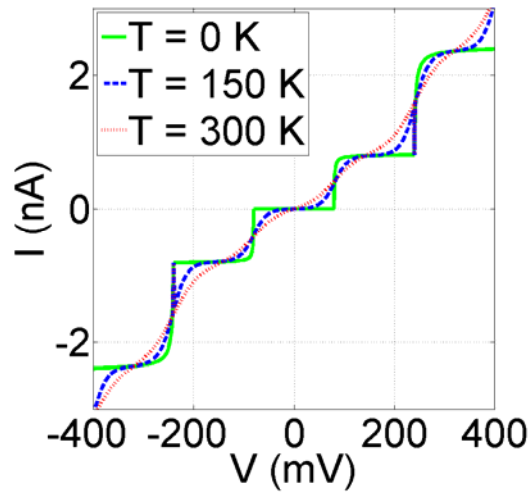


Figure 1-28. Caractéristique courant/tension du dispositif de la Figure 1-25 pour plusieurs températures. Les résistances sont fixées à  $R_1 = 100 \text{ M}\Omega$ ,  $R_2 = 1 \text{ M}\Omega$ ,  $C_1 = 1 \text{ aF}$  et  $C_2 = 0.01 \text{ aF}$ .

### 3. Application à la simulation d'un SET à nanocrystal métallique

La modélisation électrique permet également de tenir compte de l'électrode de grille dans le calcul du courant [SEE'03a]. Ce modèle, représenté sur la Figure 1-29, permet également d'obtenir les diagrammes de stabilité en forme de diamant largement utilisés pour caractériser les SET (Figure 1-19, Figure 1-20, Figure 1-21).

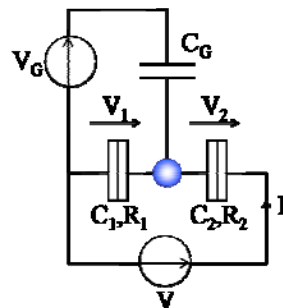


Figure 1-29. Modélisation électrique d'un SET.

La prise en compte d'une grille de capacité  $C_G$  dans le modèle impose une modification du bilan énergétique. L'énergie potentielle électrostatique, en notant  $C_{eq} = C_1 + C_2 + C_G$ , devient

$$E_p(n) = \frac{C_1 C_2 V^2 + (ne)^2 + C_1 C_G (V - V_G)^2 + C_2 C_G V_G^2}{2C_{eq}} \quad \text{tandis que le travail reçu par le}$$

dispositif prend la forme  $W(n_1, n_2) = \frac{e}{C_{eq}} [(n_1(C_2 + C_G) + n_2 C_1)V - n C_G V_G]$ . L'énergie

totale s'écrit alors

$$\begin{aligned} E(n_1, n_2) = & \frac{1}{2C_{eq}} (C_1 C_2 V^2 + (ne)^2 + C_1 C_G (V - V_G)^2 + C_2 C_G V_G^2) \\ & + \frac{e}{C_{eq}} [(n_1(C_2 + C_G) + n_2 C_1)V - n C_G V_G] \end{aligned} \quad (1-16)$$

En cherchant les transitions énergétiques qui font diminuer cette énergie on obtient les diagrammes de stabilité en diamants (Figure 1-30) : les zones colorées correspondent à des plages de tension pour lesquelles le transfert d'un électron est impossible.

Une approche tout à fait similaire à celle mise en place pour le dispositif précédent permet d'obtenir le courant dans un SET (Figure 1-31). A tension  $V$  fixée, le courant prend la forme de pics, comme prévu (Figure 1-14).

### ***C. Modélisation physique***

La notion de résistance tunnel définie pour le modèle électrique n'est rigoureusement valable qu'à très basse température et pour de faibles tensions. Qui plus est, la théorie orthodoxe n'est plus valable si la différence d'énergie entre deux niveaux est non négligeable devant l'énergie de chargement  $\frac{e^2}{2C}$ , c'est-à-dire dans le cas d'un nanocrystal semiconducteur.

Un modèle plus élaboré, basé sur une prise en compte plus rigoureuse de l'effet tunnel et tenant compte des niveaux d'énergie dans les nanocristaux semiconducteurs, doit donc être mis en place pour simuler des dispositifs à nanocristaux dans des conditions de température et de tension moins strictes.

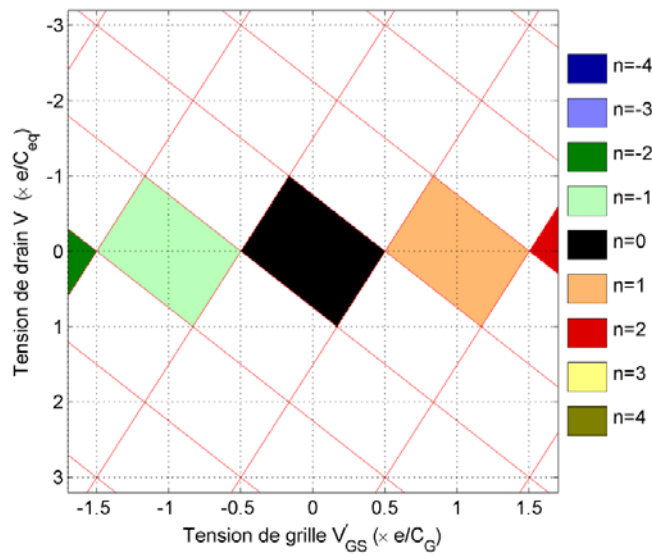


Figure 1-30. Diagramme de stabilité obtenu pour un SET avec  $C_G = C_1 = C_2$ . Les zones colorées sont des zones de blocage, avec le nombre d'électrons stipulé sur la droite. On a posé  $C_{eq} = C_1 + C_2 + C_G$  [SEE'03a].

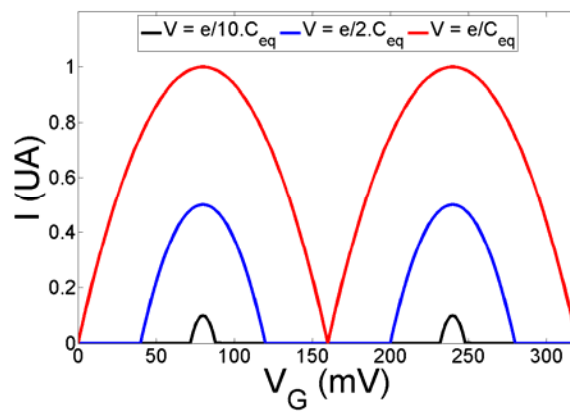


Figure 1-31. Allure du courant dans un SET, avec  $R_1 = R_2$  et  $C_1 = 2.C_2 = 2.C_G$ . On a posé  $C_{eq} = C_1 + C_2 + C_G$ .

Le modèle décrit ici est celui mis en place par J. Sée [SEE'03a; SEE'06b]. Il présuppose que le transport dans les dispositifs est purement séquentiel. Les fréquences de transfert tunnel sont donc obtenues à partir de (1-1). La principale inconnue dans cette expression est



l'élément de matrice  $M_{12}$ . Cet élément de matrice peut être donné par la formule de Bardeen [BARDEEN'61; TEKMAN'92]

$$M_{12} = \frac{\hbar^2}{2m} \iiint [\Psi_1 \vec{\nabla} \Psi_2^* - \Psi_2^* \vec{\nabla} \Psi_1] d\vec{S} \quad (1-17)$$

où  $\Psi_1$  (respectivement  $\Psi_2$ ) la fonction d'onde à l'état 1 (respectivement 2). Ceci signifie qu'il faut calculer les fonctions d'onde dans toutes les parties du système.

## 1. Structure électronique des nanocristaux de silicium

Le calcul des niveaux d'énergie est nécessaire pour obtenir les fréquences d'interaction à partir de la règle d'or de Fermi (1-1). Celui des fonctions d'onde est également un préalable au calcul de l'élément de matrice (1-17). La détermination de la structure électronique des nanocristaux de silicium a été effectuée par J. Sée.

Cette étude a été conduite via une résolution de l'équation de Poisson 3D couplée avec l'équation de Schrödinger. Pour résoudre cette dernière, la méthode de Hartree, qui n'est rigoureusement valide que pour des nanocristaux contenant deux électrons au maximum, a été comparée à la DFT ; les résultats obtenus par la première sont néanmoins très proches de ceux obtenus par la deuxième, pour des nanocristaux contenant jusqu'à 15 électrons [SEE'02b]. L'erreur commise étant inférieure à 5 % et la méthode de Hartree permettant d'obtenir, outre les niveaux électroniques, les fonctions d'onde, les structures électroniques de nanocristaux de différentes tailles et formes ont été calculées en utilisant cette méthode [SEE'04]. Le calcul a également été conduit pour des boîtes quantiques polarisées [SEE'03b]. En parallèle, il a été démontré, par comparaison avec un calcul semi-empirique, que l'approximation de la masse effective était valable pour des nanocristaux de rayon supérieur à 1,5 nm [SEE'02a].

En raison d'une forte interaction électron/électron, les niveaux d'énergie dépendent énormément du nombre d'électrons dans le nanocristal. L'ajout d'un électron augmente l'énergie du niveau fondamental et des niveaux excités (Figure 1-32a et b). Dans le cas du silicium, chaque niveau est 12 fois dégénéré du fait des 6 vallées  $\Delta$  et du spin (Figure 1-32c). La polarisation influence les niveaux d'énergie et décale les fonctions d'onde électroniques (Figure 1-33). Ce décalage de la fonction d'onde est plus flagrant dans des nanocristaux de

grand rayon et il prend une grande importance dans le calcul du courant dans les dispositifs étudiés ici.

## 2. Fréquences de transfert

Il s'agit maintenant de considérer les fréquences de transfert tunnel obtenues entre l'électrode de gauche (G) et le nanocristal (dot) d'une part, et le nanocristal et l'électrode de droite (D) d'autre part. Les énergies dans les électrodes étant continues, ces fréquences sont de la forme

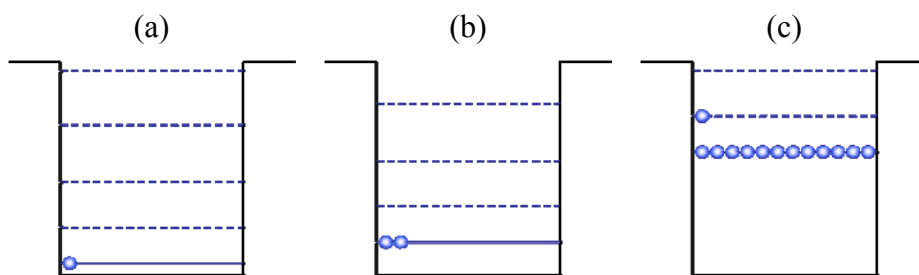


Figure 1-32. Allure des niveaux d'énergie dans une boîte quantique non polarisée : (a) elle contient un niveau fondamental et plusieurs niveaux excités ; (b) l'ajout d'un électron décale tous les niveaux ; (c) chaque niveau est 12 fois dégénéré, si la boîte contient un nombre supérieur d'électrons, les niveaux excités se remplissent.

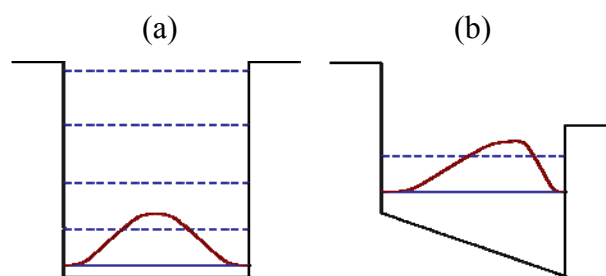


Figure 1-33. Effet de la polarisation sur la structure électronique d'une boîte quantique : (a) à polarisation nulle, la fonction d'onde du niveau fondamental est centrée au milieu du puits de potentiel ; (b) à polarisation non nulle, les niveaux sont décalés et la fonction d'onde est déformée.

$$\begin{aligned}\Gamma_{G \rightarrow \text{dot}} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i |M_G(\varepsilon_i)|^2 \rho_G(\varepsilon_i) l(\varepsilon_i) f_G(\varepsilon_i) \\ \Gamma_{\text{dot} \rightarrow D} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i |M_D(\varepsilon_i)|^2 \rho_D(\varepsilon_i) g(\varepsilon_i) [1 - f_D(\varepsilon_i)]\end{aligned}\quad (1-18)$$

où les  $\varepsilon_i$  sont les niveaux d'énergie dans le nanocrystal,  $\rho_{G/D}(\varepsilon_i)$  est la densité d'états dans l'électrode de gauche/droite,  $f_{G/D}(\varepsilon_i)$  la distribution de Fermi-Dirac dans l'électrode de gauche/droite,  $l(\varepsilon_i)$  le nombre de places libres sur le niveau  $i$ ,  $g(\varepsilon_i)$  le nombre d'électrons sur le niveau  $i$ . La formule de Bardeen (1-17) permet d'écrire les éléments de matrice

$$\begin{aligned}M_G &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \iint (\Psi_G \vec{\nabla} \Psi_{\text{dot}} - \Psi_{\text{dot}} \vec{\nabla} \Psi_G) d\vec{S} \\ M_D &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \iint (\Psi_D \vec{\nabla} \Psi_{\text{dot}} - \Psi_{\text{dot}} \vec{\nabla} \Psi_D) d\vec{S}\end{aligned}\quad (1-19)$$

où  $m_0$  est la masse d'un électron dans la silice,  $\Psi_{G/D}$  la fonction d'onde d'un électron dans l'électrode de gauche/droite,  $\Psi_{\text{dot}}$  la fonction d'onde d'un électron dans le nanocrystal, et  $\vec{S}$  le vecteur définissant la surface coupant la barrière tunnel. Les fonctions d'onde dans les électrodes peuvent être calculées par l'approximation WKB, pour obtenir une expression analytique des éléments de matrice. Si on pose

$$\begin{aligned}k_G(\varepsilon) &= \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(\varepsilon - E_{CG})}; k_D(\varepsilon) = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(\varepsilon - E_{CD})} \\ \alpha_G(\varepsilon) &= \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}(E_{0G} - \varepsilon)}; \alpha_D(\varepsilon) = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}(E_{0D} - \varepsilon)}\end{aligned}\quad (1-20)$$

où  $m_e$  est la masse d'un électron dans le vide,  $V_{0G}$  et  $V_{0D}$  sont les valeurs du potentiel au milieu de la barrière tunnel,  $E_{CG}$  et  $E_{CD}$  sont les minima de bande de conduction dans les électrodes de gauche et droite (Figure 1-34), et les éléments de matrice peuvent prendre la forme

$$\begin{aligned}
 |M_G(\varepsilon)|^2 &= \left( \frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2 \frac{2}{\mathcal{V}_G} \frac{k_G^2(\varepsilon) e^{-\alpha_G(\varepsilon)b_G}}{k_G^2(\varepsilon) + \alpha_G^2(\varepsilon) \left( \frac{m_e}{m_0} \right)^2} \left| \iint \left( \alpha_G(\varepsilon) \Psi_{\text{dot}} + \frac{\partial \Psi_{\text{dot}}}{\partial x} \right) dydz \right|^2 \\
 |M_D(\varepsilon)|^2 &= \left( \frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^2 \frac{2}{\mathcal{V}_D} \frac{k_D^2(\varepsilon) e^{-\alpha_D(\varepsilon)b_D}}{k_D^2(\varepsilon) + \alpha_D^2(\varepsilon) \left( \frac{m_e}{m_0} \right)^2} \left| \iint \left( \alpha_D(\varepsilon) \Psi_{\text{dot}} - \frac{\partial \Psi_{\text{dot}}}{\partial x} \right) dydz \right|^2
 \end{aligned} \tag{1-21}$$

$b_G$  et  $b_D$  sont les largeurs de barrière gauche et droite (Figure 1-34),  $\mathcal{V}_G$  et  $\mathcal{V}_D$  sont les volumes des électrodes de gauche et droite.

### 3. Calcul du courant

Une fois les fréquences de transfert obtenues, le courant peut toujours être calculé à partir de l'équation maîtresse. Une autre alternative est cependant possible, avec une méthode Monte-Carlo [SEE'03a; WASSHUBER'97]. Cette dernière permet de suivre l'évolution indépendante des particules dans le dispositif.

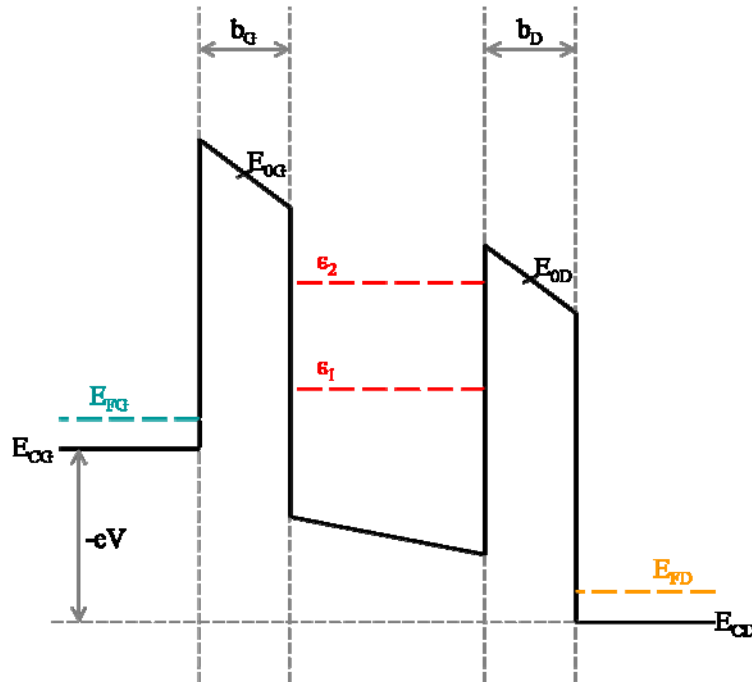


Figure 1-34. Notations utilisées pour le calcul des fréquences de transfert tunnel.

Il s'agit de tirer au sort un temps de vol  $t_i(n)$ , connaissant les fréquences d'interaction pour tous les types de transfert. Le type de transfert ayant lieu au bout de ce temps de vol est lui aussi tiré au sort, grâce à ces mêmes fréquences. Le nombre de tirages doit être suffisant pour stabiliser le courant. Les temps de vol cumulés permettent de trouver les probabilités pour un nanocristal de contenir  $n$  électrons

$$P_n = \frac{\sum_i t_i(n)}{\sum_{i,m} t_i(m)} \quad (1-22)$$

Il suffit alors d'utiliser la formule du courant (1-6). Les caractéristiques courant/tension obtenues font apparaître un escalier de Coulomb (Figure 1-35a) qui peut être, sous certaines conditions, écrasé par un effet de résistance différentielle négative (Figure 1-35b) [SEE'06a]. Le décalage spatial des fonctions d'onde sous l'effet de la polarisation (Figure 1-33) est responsable de ce phénomène. En effet, la fonction d'onde étant plus proche de l'électrode au potentiel le plus bas que de l'électrode au potentiel le plus haut, les éléments de matrice (1-21) sont modifiés : la sortie de l'électron par l'électrode au potentiel le plus bas est facilitée, son entrée par l'électrode au potentiel le plus haut est rendue plus difficile. Lorsque la boîte se vide plus vite qu'elle ne se remplit, le régime de résistance différentielle négative est atteint. Cet effet est d'autant plus perceptible que la fonction d'onde peut se délocaliser facilement : en particulier, le régime de résistance différentielle négative apparaît à plus faible tension quand on augmente le rayon du nanocristal.

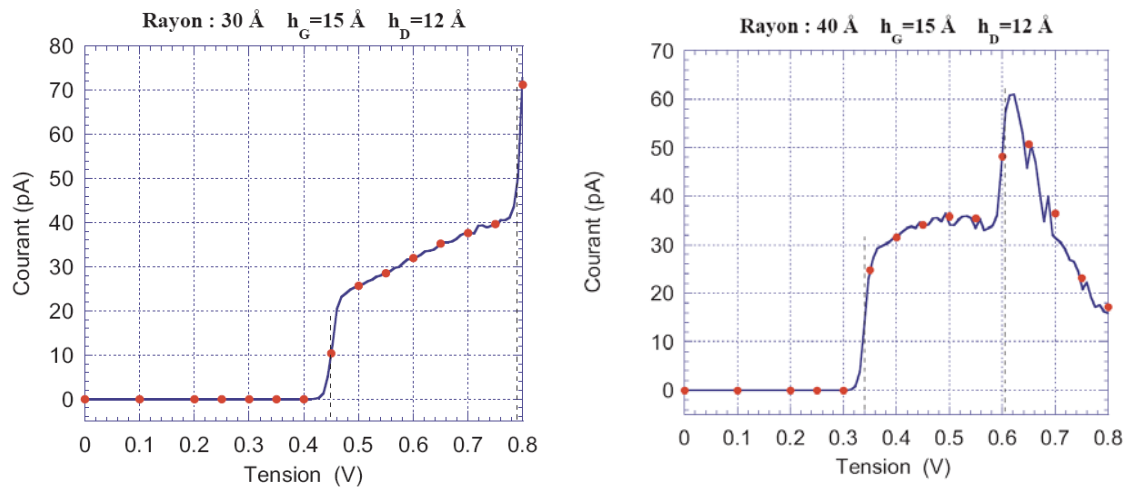


Figure I-35. Caractéristiques courant/tension d'un dispositif à nanocristal semiconducteur [SEE'03a]. Le rayon du nanocristal est indiqué en haut de chaque courbe avec les épaisseurs de barrière d'oxyde gauche ( $h_G$ ) et droite ( $h_D$ ).

## **IV. CONCLUSION ET PROBLEMATIQUES DE LA THESE**

Les dispositifs à blocage de Coulomb tels que celui de la Figure 1-4 ont été modélisés dans un souci de précision et les simulations ont pu mettre en évidence des phénomènes inattendus [SEE'03a; SEE'06a]. Il s'agit maintenant de vérifier la validité de l'hypothèse de transport séquentiel ainsi que d'étudier le transport entre deux nanocristaux, qui est utile pour simuler des mémoires à jonctions tunnel multiples. Pour cela, une étude de l'interaction électron-phonon est nécessaire.

### ***A. Transport cohérent et transport séquentiel***

L'élément de matrice (1-17) est calculé à partir de fonctions d'onde déterminées indépendamment les unes des autres dans les différentes parties du système. A aucun moment on ne tient compte d'une possible cohérence entre l'onde incidente et l'onde transmise. Ceci suppose que le transport est purement séquentiel dans ces dispositifs. L'électron est d'abord transféré de la première électrode au nanocristal par effet tunnel. Il doit ensuite, au sein du nanocristal, perdre sa phase ; pour cela, au moins une interaction est nécessaire. L'électron, qui a maintenant « perdu la mémoire » de sa provenance, est transféré à une seconde électrode (Figure 1-36). L'interaction, qui doit avoir lieu avant que l'électron n'ait eu le temps de quitter le nanocristal (et qui doit ainsi avoir une probabilité beaucoup plus élevée que le transfert tunnel) a pour effet d'élargir les pics de la densité d'états [BÜTTIKER'88]. Le transfert tunnel n'est ainsi séquentiel que si une interaction présente une fréquence d'interaction assez rapide pour que les fréquences de transfert tunnel soient négligeables devant elle. Il a été démontré que, dans le cas des RTD, un taux d'interaction entre les électrons et les phonons élevé pouvait conduire à une localisation des électrons sur de faibles distances, et donc à un transport séquentiel [QUERLIOZ'08]. Le calcul des fréquences d'interaction électron-phonon est donc nécessaire ; elles seront comparées aux fréquences de transfert tunnel [SEE'06a; SEE'06b] pour vérifier que le transport est bien essentiellement séquentiel dans les dispositifs simulés.

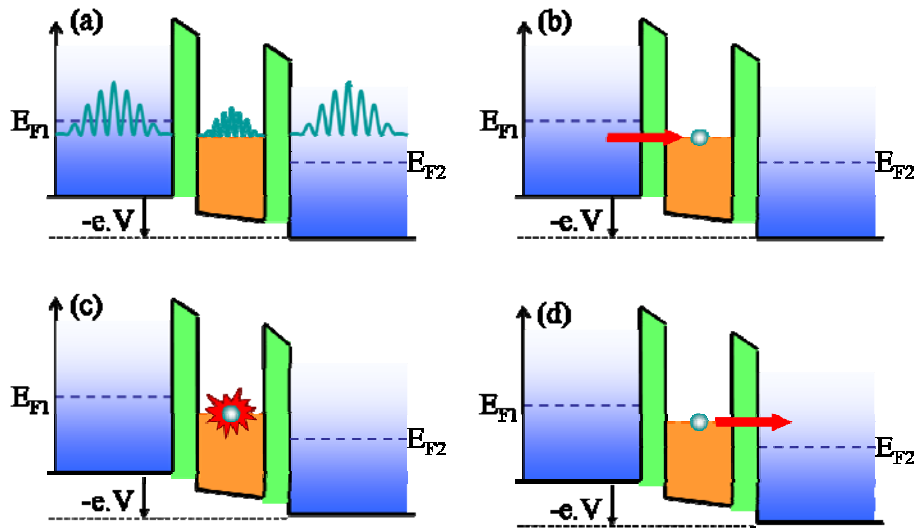


Figure 1-36. Transport cohérent et transport séquentiel. Dans le cas du transport cohérent (a), l'onde électronique est cohérente dans toutes les parties du système. Dans le cas du transport séquentiel, l'électron pénètre dans le nanocristal par l'une des électrodes (b), subit une interaction qui brise la cohérence de phase (c), avant de sortir du nanocristal (d).

## B. Traitement du transfert tunnel entre dots

Certaines architectures de mémoire flash à nanocristaux proposent de charger une grille flottante granulaire à travers des nanocristaux. Dans ce cas, l'étude du transfert de charges entre deux nanocristaux est importante. Pour l'étude de SET comportant deux nanocristaux voire plus, ce résultat est également utile.

Pour cela, on considèrera le dispositif comprenant deux nanocristaux de silicium noyés dans un oxyde. Des électrodes sont placées de part et d'autre de l'oxyde (Figure 1-37). Si l'on considère des niveaux d'énergie électronique discrets, il ne peut y avoir transfert d'un électron que si les niveaux dans les deux nanocristaux sont strictement alignés. Les niveaux d'énergie ont cependant une largeur finie qui permet à un électron d'être transféré d'un nanocristal à l'autre même si les niveaux ne sont pas strictement alignés (Figure 1-38). Il est donc impératif de tenir compte de cette largeur lors de la simulation de dispositifs tels que celui de la Figure 1-37.



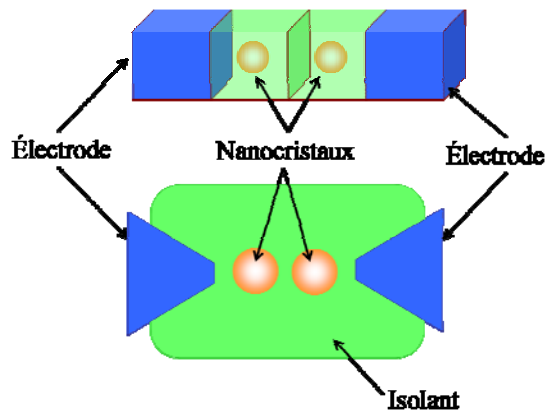


Figure 1-37. Dispositif comprenant deux nanocristaux de silicium.

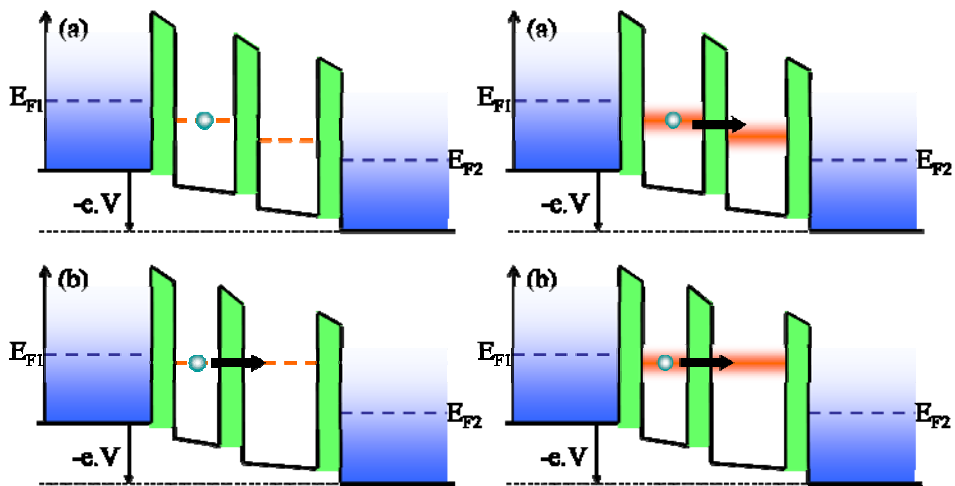


Figure 1-38. Transport dans un dispositif comprenant deux nanocristaux. A gauche, si les niveaux dans les deux nanocristaux ne sont pas alignés, l'électron ne peut pas être transféré de l'un à l'autre (a), tandis que si les niveaux sont alignés, le transfert tunnel est possible (b). A droite, le transfert est possible dans les deux cas.

---

### *C. L'élargissement par collision*

Ainsi que Büttiker l'a souligné [BÜTTIKER'88], les interactions que subissent les électrons ont pour effet d'élargir les niveaux d'énergie. Il s'agit de l'effet d'élargissement par collision, ou *collisional broadening*. L'étude de l'interaction électron-phonon qui sera conduite pour vérifier l'hypothèse de transport séquentiel ne peut être réaliste sans tenir compte de cette largeur. En effet, il a été démontré que le *collisional broadening* était de première importance dans le cas des nanocristaux [INOSHITA'96; '97; KRAL'98; SEEBECK'05; STAUBER'00]. De plus, cet élargissement permettra de calculer les fréquences de transfert tunnel d'un nanocristal à l'autre.

L'élargissement par collision est exprimé mathématiquement par une fonction spectrale, qui donne la probabilité qu'a l'électron d'avoir une énergie donnée. Cette fonction se calcule dans le formalisme des fonctions de Green à partir de la *self-energy*. Aussi, pour mener à bien une telle étude, il importe de connaître précisément les énergies des électrons et les fréquences des phonons. Les énergies des électrons sont connues [SEE'04], mais pas les fréquences de phonons. Ces dernières seront donc déterminées dans le chapitre 2, en appliquant au cas des nanocristaux l'*Adiabatic Bond Charge Model* qui est connu pour donner d'excellents résultats dans le cas des cristaux massifs de type diamant. L'interaction électron-phonon ne sera pas abordée avant le chapitre 3, où seront considérés d'une part les fréquences d'interaction électron-phonon pour la validation de l'hypothèse de transport séquentiel et d'autre part le transfert d'électrons entre deux nanocristaux.



# Chapitre 2.

## MODES DE VIBRATION

### DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM

<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>69</b>
<b>II. GENERALITES SUR LES PHONONS</b>	<b>70</b>
A. INTRODUCTION	70
1. Dispersion expérimentales	70
2. Dispersion calculées	75
B. THEORIE CLASSIQUE DU CRISTAL HARMONIQUE	76
1. L'équation du mouvement	77
2. Cas d'école : chaîne diatomique unidimensionnelle	80
3. Conditions aux limites périodiques	83
4. Lien avec la théorie de l'élasticité	84
C. THEORIE QUANTIQUE DES PHONONS	86
1. Quantification de l'énergie	86
2. Opérateurs de création et annihilation : phonon	88
D. MODELISATION DES INTERACTIONS	89
<b>III. DISPERSION DES PHONONS DANS LE SILICIUM MASSIF</b>	<b>90</b>
A. NOTATIONS	91
B. QUELQUES MODELES SIMPLES	92
1. Force Constant Model (FCM) de Born-von Kármán	92
2. Rigid Ion Model (RIM)	98
3. Shell Model (SM)	102
4. Valence Force Model (VFM)	104
C. MISE EN ŒUVRE D'UN MODELE SIMPLE: LE MODELE DE KEATING	105
1. Modélisation des interactions	106
2. Matrices de constantes de force	107

3. Adaptation des paramètres	108
4. Relation de dispersion obtenue par le modèle de Keating	109
D. LE BOND CHARGE MODEL (BCM)	112
1. Modélisation des interactions	113
2. Matrice dynamique	114
3. Adaptation des paramètres	115
4. Relation de dispersion obtenue par le BCM	116
E. L'ADIABATIC BOND CHARGE MODEL (ABCM)	117
1. Modélisation des interactions	119
2. Matrice dynamique	119
3. Relation de dispersion obtenue par l'ABCM	121
4. Complément : isotropie de la vitesse du son	122
<b>IV. CALCUL DE LA DISPERSION DES PHONONS DANS LES NANOCRISTAUX DE SILICIUM</b>	<b>126</b>
A. GEOMETRIE DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM	126
B. LES PHONONS DANS UN POINT QUANTIQUE	128
1. Adaptation de la théorie classique du cristal harmonique	128
2. Adaptation de la matrice dynamique	129
C. APPLICATION DE L'ABCM AUX NANOCRISTAUX DE SILICIUM	133
1. Adaptation de la matrice dynamique	133
2. Constante de Madelung effective	134
3. Densités d'état obtenues	135
<b>V. CARACTERISATION DES MODES DE VIBRATION DU NANOCRISTAL</b>	<b>137</b>
A. COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE	137
1. Théorie de Richter	138
2. Spectre obtenu	140
B. COMPARAISONS AVEC LES MODES DU SILICIUM MASSIF	142
1. Modes surfaciques	142
2. Modes volumiques	144
3. Modes manquants	147
C. NOMBRE DE PHONONS DANS UN NANOCRISTAL	148
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>149</b>
1. Eléments du formalisme de la seconde quantification	212
2. Les six fonctions de Green	214
3. Propagateur libre pour les fermions	214

## **I. INTRODUCTION**

Pour étudier l'interaction électron-phonon dans les nanocristaux de silicium, il importe de connaître au préalable les modes de phonons dans ces nanocristaux.

Ce chapitre présente, dans un premier temps, quelques généralités sur les phonons, dont un aperçu des méthodes de mesure et de calcul des dispersions de phonons, et les bases des théories classique et quantique des phonons. Les modes de phonons sont par la suite déterminés dans le cadre de la théorie classique des phonons.

La détermination des modes de phonons dans un cristal repose également sur la modélisation des liaisons entre les atomes dans ce cristal. La troisième partie de ce chapitre sera ainsi consacrée à la présentation de quelques modèles permettant de calculer la dispersion des phonons dans le silicium massif. Les modèles les plus simples utilisent des ressorts et tirent parti des symétries du réseau pour mettre en place des formulations matricielles contenant un nombre de paramètres ajustables réduit. Ces modèles, à la mise en place aisée, n'assurent pas un résultat optimal. Des modèles plus avancés, en particulier le *Bond Charge Model* et l'*Adiabatic Bond Charge Model* (ABCM), permettent de tracer une dispersion se rapprochant de la dispersion expérimentale. L'ABCM, qui reprend les éléments les plus pertinents des modèles précédents, est celui qui reproduit le mieux la dispersion expérimentale.

L'ABCM a été appliqué au cas des nanocristaux de silicium. L'absence de symétrie par translation dans les cristaux de dimensions nanométriques impose d'adapter la formulation du modèle. La quatrième partie de ce chapitre exposera en détails les problèmes liés à cette adaptation. Une fois les calculs menés à bien, la validation des résultats n'est pas aussi immédiate que dans le cas du silicium massif. Des outils propres, tels que ceux décrits dans la cinquième partie de ce chapitre, doivent être mis en place.

## **II. GENERALITES SUR LES PHONONS**

La dispersion des phonons peut être mesurée à partir d'expériences de diffraction de neutrons ou de spectroscopie Raman ; de telles expériences ont permis, en particulier, de mettre en évidence l'existence de plusieurs branches dans cette dispersion dans le cas des cristaux massifs. Un bref tour d'horizon de ces mesures, ainsi que des calculs de dispersion de phonons effectués dans les cristaux massifs et dans les nanocristaux, sera effectué en A.

Cette dispersion peut être déterminée à partir de la théorie classique du cristal harmonique en établissant les équations régissant la dynamique des atomes du cristal. Il s'agit de calculer l'amplitude et la fréquence de vibration des atomes du cristal ; ceci permet d'expliquer l'apparition de différentes branches dans la dispersion d'un cristal massif. La partie B. donnera les bases de la théorie classique du cristal harmonique et tentera de la connecter à la théorie de l'élasticité, basée elle aussi sur les déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre.

Ces vibrations sont exprimées sous la forme d'ondes auxquelles sont associées des particules, les phonons. Les phonons sont issus de la théorie quantique du cristal harmonique, dont un bref aperçu sera donné dans la partie C.

### ***A. Introduction***

#### **1. Dispersions expérimentales**

##### ***a) Dispersion des phonons dans le silicium massif***

Parmi d'autres techniques, la diffraction de neutrons est une méthode très employée pour déterminer la dispersion des phonons dans un cristal massif. En effet, les neutrons, dont la charge électrique est nulle, interagissent peu avec les électrons, mais beaucoup avec les noyaux des atomes. La connaissance de l'énergie et du vecteur d'onde des faisceaux de neutrons incident et transmis permet de déterminer l'énergie et le vecteur d'onde du phonon avec lequel le faisceau de neutrons a interagi [ASHCROFT'76].

De telles mesures de la dispersion des phonons dans le germanium ont été effectuées par Brockhouse en 1959 [BROCKHOUSE'59] puis par Nilsson en 1972 [NILSSON'72] qui a donné,

en particulier, la densité d'états (DOS) des phonons dans le germanium (Figure 2-1). La mesure de la dispersion des phonons dans le silicium a également été conduite par Brockhouse puis Dolling en 1963 [DOLLING'63]. En 1994, Kulda a obtenu un résultat plus précis [KULDA'94] qui est reproduit sur la Figure 2-2.

La dispersion des phonons dans le silicium, comme dans le germanium, comporte 6 branches (indiquées la Figure 2-2) : deux branches acoustiques transverses (TA), une branche acoustique longitudinale (LA), une branche optique longitudinale (LO), deux branches optiques transverses (TO). Les caractéristiques et les dégénérescences de ces branches seront décrites dans la partie I.B.

Une particularité typique du silicium et du germanium est l'aplatissement de la branche TA en bord de zone de Brillouin dans la direction (1,0,0) et la direction (1,1,1). Il sera montré dans la partie II que cette propriété est difficile à modéliser.

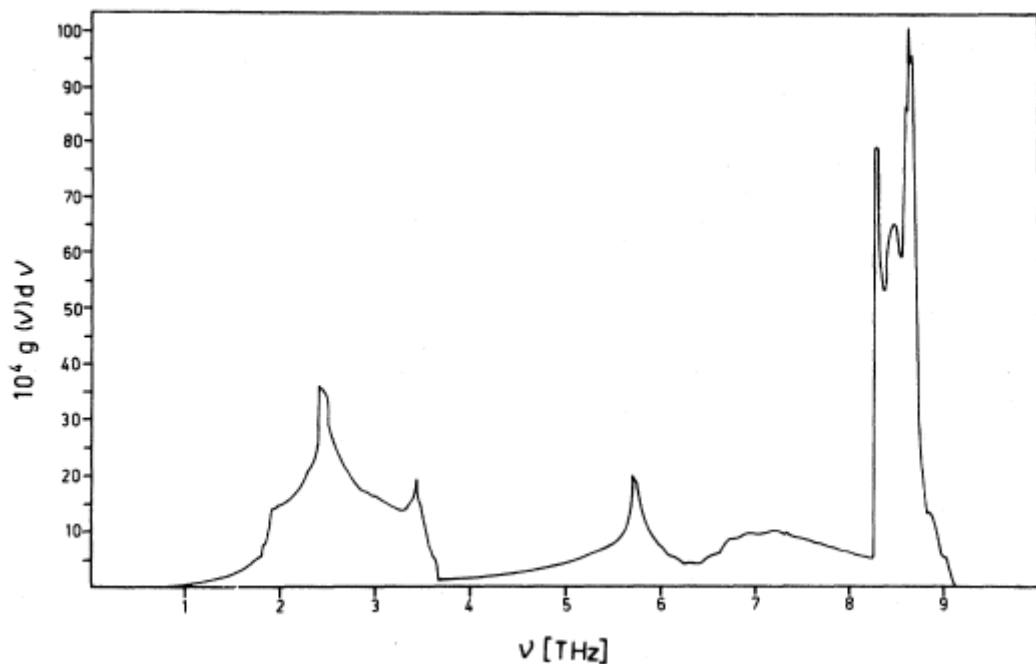


Figure 2-1. Densité d'états mesurée par Nilsson pour le germanium massif [NILSSON'72].



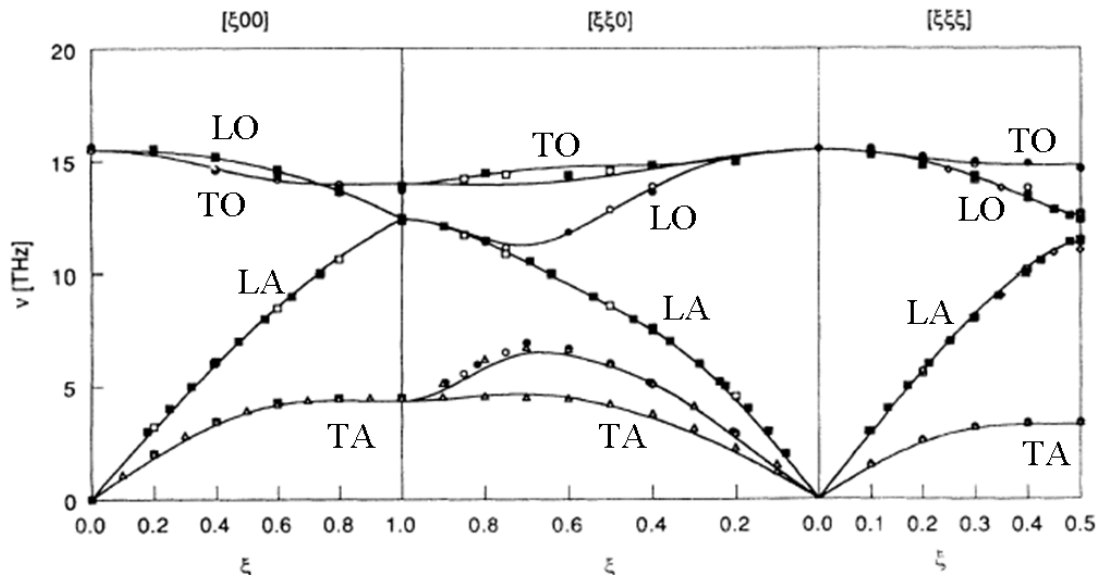


Figure 2-2. Dispersion des phonons mesurée par diffraction de neutrons dans le silicium [KULDA'94] dans trois directions préférentielles (indiquées au sommet de chaque panneau).

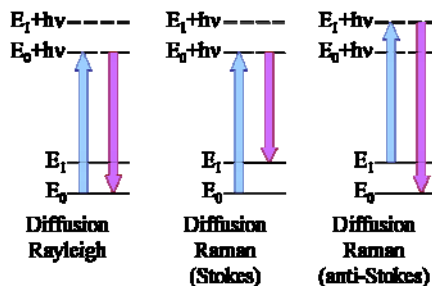


Figure 2-3. Principe de la diffusion Raman. Les flèches bleues correspondent à l'énergie du photon incident, les flèches mauves à l'énergie du photon transmis.

### b) Dispersion des phonons dans les nanocristaux

Un autre outil de détermination expérimentale des fréquences de phonons est la spectroscopie Raman [YU'05]. Il s'agit d'éclairer le cristal à l'aide d'un rayon laser de fréquence  $\nu_i$  : la majeure partie des photons est transmise sans changement de la fréquence (diffusion Rayleigh) tandis que quelques photons sont transmis avec une fréquence

légèrement différente (diffusion Raman). Dans ce dernier cas, la différence de fréquence entre le rayon incident et le rayon transmis est due à une interaction avec un phonon émis (Stokes) ou absorbé (anti-Stokes). Plus précisément, comme illustré sur la Figure 2-3, lorsqu'un électron sur le niveau d'énergie  $E_0$  absorbe un photon de fréquence  $\nu$ , il passe sur un niveau virtuel d'énergie  $E_0 + h\nu$ . Dans le cas de la diffusion Rayleigh, l'électron revient sur le niveau initial sans interagir avec quoi que ce soit, et ainsi l'énergie du rayon transmis est égale à l'énergie du photon incident. Dans le cas de la diffusion Raman Stokes, l'électron absorbe le photon incident puis émet un photon d'énergie plus faible avant d'émettre un phonon : l'énergie du rayon transmis est l'énergie du rayon incident moins l'énergie du phonon. Enfin, dans le cas de la diffusion Raman anti-Stokes, l'électron absorbe un phonon avant d'absorber le photon incident et d'émettre le photon transmis d'énergie supérieure : l'énergie du rayon transmis est l'énergie du rayon incident plus l'énergie du phonon.

Cette différence d'énergie se déduit de la « fréquence » Raman donnée en  $\text{cm}^{-1}$  en la multipliant par la vitesse de la lumière. La grande différence de longueur d'onde entre les phonons et les photons implique que seuls les phonons de vecteur d'onde nul sont actifs dans la diffusion Raman. Ainsi, le spectre Raman du silicium massif n'est composé que d'une raie à  $\frac{\nu_0}{c} = 520\text{cm}^{-1}$  où  $\nu_0$  est la fréquence optique au point  $\Gamma$  (vecteur d'onde nul) [PARKER'67].

Des expériences de diffusion Raman ont été conduites pour déterminer la dispersion des phonons dans les nanocristaux de silicium. Fujii a mesuré le spectre Raman des nanocristaux à faible fréquence : il a ainsi montré que lorsqu'on augmentait la taille du nanocristal, le pic observé se déplaçait vers 0 (Figure 2-4) [FUJII'96]. De la même manière, Faraci a montré l'évolution de la raie, observée à plus forte fréquence, lorsque le diamètre du nanocristal augmente : elle se déplace vers la raie observée dans le silicium massif en s'affinant pour atteindre la même largeur [FARACI'05]. Faraci reporte également des mesures précédentes [LI, G. H.'00; RICHTER'81; XIA'95] montrant la même tendance (Figure 2-5). En effet, les nanocristaux de grandes dimensions doivent montrer les mêmes caractéristiques vibratoires que le silicium massif, soit une fine raie à la fréquence optique.

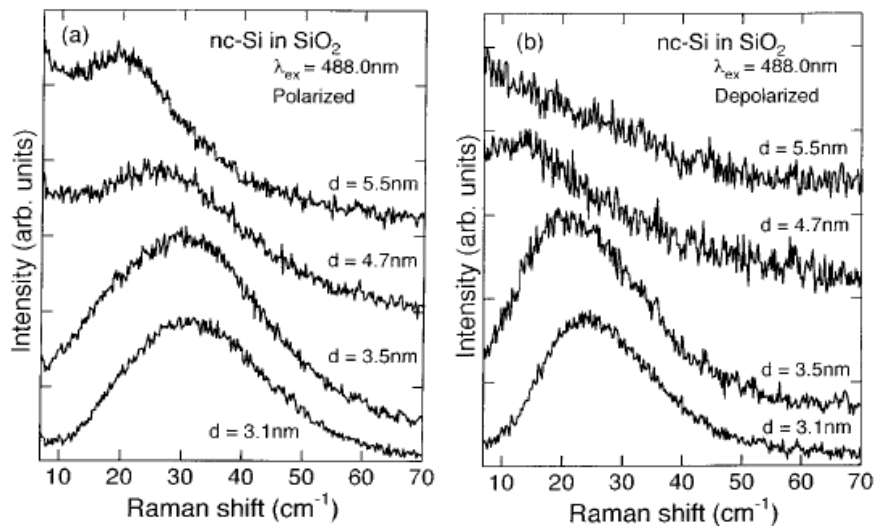


Figure 2-4. Spectres Raman à basse fréquence mesurés par Fujii pour des nanocristaux de différentes tailles, en lumière polarisée (a) et dépolarisée (b) [FUJII'96].

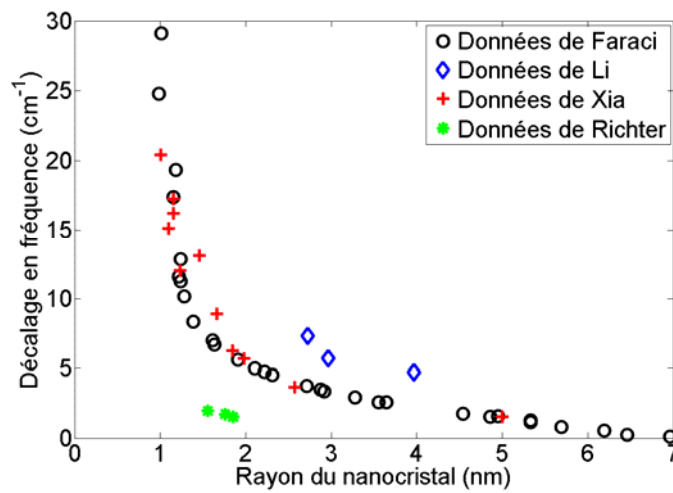


Figure 2-5. Décalage du pic principal du spectre Raman de plusieurs nanocristaux par rapport au cristal massif, reportés par Faraci, Li, Xia et Richter en fonction du diamètre du nanocristal (d'après [FARACI'05]).

## 2. Dispersion calculées

### a) Dispersion des phonons dans les cristaux massifs

De nombreux modèles ont été proposés pour le calcul de la dispersion des phonons dans les matériaux massifs, polaires ou non. Quelques-uns des ces modèles seront décrits dans la partie III. ; la revue de Yu et Cardona (chapitre 3 de [YU'05]) constitue un bon départ pour comprendre les tenants et aboutissants de chaque famille de modèles.

En ce qui concerne les cristaux de type silicium ou germanium, l'*Adiabatic Bond Charge Model* (ABCM) est celui qui semble donner les résultats les plus proches des données expérimentales [WEBER'77]. C'est donc ce modèle qui a été étudié et utilisé ici.

### b) Dispersion des phonons dans les nanostructures

Quelques dispersions des phonons dans les nanostructures de divers matériaux ont été calculées à travers différentes approches.

Fu et Ren ont conduit des calculs précis en adaptant respectivement aux nanocristaux de GaP et InAs le *Valence Force Model* (voir III. B. 4. ) initialement développé pour les cristaux massifs [FU'99; REN'01]. Ce type d'étude, bien que coûteux en temps de calcul, est précis et permet de mettre en évidence des phénomènes propres aux nanocristaux, comme par exemple les modes de surface remarquables par Fu dans le GaP. L'adaptation d'un modèle de cristal massif à une nanostructure a également permis d'obtenir la dispersion des phonons dans les nanofils de silicium, d'abord en utilisant le modèle de Keating qui est très approximatif [THONHAUSER'04], puis l'ABCM [HEPPLESTONE'04; '05; '06]. C'est une approche de ce type qui sera décrite par la suite pour les nanocristaux de silicium.

Les nanocristaux de silicium ont été aussi considérés, mais sous d'autres angles. La dispersion des phonons dans les nanocristaux a été déduite de celle du silicium massif calculée par l'approche de la densité partielle [HU'02]. Elle a aussi été calculée à travers une approche de type *supercell* par Hepplestone [HEPPLESTONE'05; '06] : les nanocristaux sont répétés dans l'espace de manière à reproduire un super-réseau permettant de considérer un vecteur d'onde. Dans les deux cas, les résultats ont été vérifiés en comparant la DOS d'un nanocristal de grande taille à celle du cristal massif ; une bonne concordance a été trouvée. De plus, Hu (comme Fu avant lui) a développé une méthode de projection des modes du

nanocristal sur la base des modes du cristal massif [FU'99; HU'02]. Ces deux outils de caractérisation des résultats obtenus ont été adaptés à notre cas et utilisés.

Plus récemment, des calculs *ab initio* ont été effectués pour des nanocristaux de silicium hydrogénés à l'aide d'un logiciel dédié à ce type de calculs [RAO'07]. Une comparaison avec des spectres Raman mesurés pour de tels nanocristaux a été effectuée avec succès. Ce type de technique demandant un temps de calcul prohibitif pour des nanocristaux aux dimensions envisagées ici, nos calculs resteront semi-empiriques. Cependant, des comparaisons avec les données expérimentales de [FUJII'96] et [FARACT'05] seront effectuées.

### ***B. Théorie classique du cristal harmonique***

Rechercher la relation de dispersion des phonons dans un cristal massif revient à calculer les fréquences de vibration possibles dans ce cristal, pour un vecteur d'onde donné. Ceci est généralement traité par la théorie classique du cristal harmonique [ASHCROFT'76; BORN'54; BRÜECH'82; MARADUDIN'71; YU'05] qui permet de mettre en place l'équation du mouvement dans l'approximation harmonique.

Les énergies propres d'un cristal parfait sont obtenues à partir d'un hamiltonien. Ce dernier comprend des termes concernant respectivement les électrons, les ions et les interactions entre ions et électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique considère que, les électrons étant beaucoup plus rapides que les ions, l'hamiltonien total peut être exprimé comme la somme de trois termes  $H_{\text{tot}} = H_{\text{ions}} + H_{\text{électrons}} + H_{\text{ions-électrons}}$  [YU'05]. Le second terme, l'hamiltonien électronique  $H_{\text{électrons}}$ , permet de calculer les structures de bandes ainsi que les fonctions d'onde des électrons. Le troisième terme  $H_{\text{ions-électrons}}$  décrit l'interaction électron-phonon. Le premier terme enfin, est relatif au mouvement des ions autour de leurs positions d'équilibre. C'est cet hamiltonien qui permet de calculer les relations de dispersion de phonons.

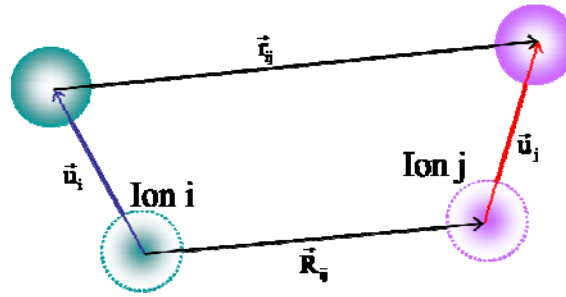


Figure 2-6. Notations des vecteurs utilisés pour représenter la déformation d'une liaison interatomique suite aux déplacements des ions.

En effet, les ions ne sont pas fixés sur leur site du réseau de Bravais : leur position oscille. De ce fait, les liaisons interatomiques se déforment ; si on note  $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_j - \vec{R}_i$  la liaison à

l'équilibre entre les ions  $i$  et  $j$ , la liaison instantanée s'écrit  $\vec{r}_{ij} = \vec{R}_{ij} + \vec{u}_j - \vec{u}_i$  avec  $\vec{u}_i = \begin{pmatrix} u_{ix} \\ u_{iy} \\ u_{iz} \end{pmatrix}$  et

$\vec{u}_j = \begin{pmatrix} u_{jx} \\ u_{jy} \\ u_{jz} \end{pmatrix}$  (Figure 2-6). Ces déformations donnent naissance à des ondes dont l'énergie se

quantifie : les phonons sont les quanta de cette énergie.

## 1. L'équation du mouvement

Les déplacements des ions s'obtiennent en résolvant l'équation classique du mouvement

$$M_i \frac{d^2 u_{i\alpha}}{dt^2} = - \frac{dV}{du_{i\alpha}} \quad (2-1)$$

où  $V$  est l'énergie potentielle du cristal,  $M_i$  est la masse de l'ion  $i$  et  $\alpha$  est une des trois directions  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Il faut donc, dans un premier temps, établir l'expression de l'énergie potentielle  $V$  du cristal. Pour cela, on considère d'abord que l'énergie potentielle  $V$  ne dépend que des déplacements  $\vec{u}_i$  des ions par rapport à leurs positions d'équilibre. Ces déplacements

sont supposés faibles par rapport aux liaisons interatomiques. On peut donc développer  $V$  en série de Taylor :  $V = V_0 + \sum_{i,\alpha} \Phi_{\alpha}^i u_{i\alpha} + \sum_{\substack{i,j \\ \alpha,\beta}} \Phi_{\alpha\beta}^{ij} u_{i\alpha} u_{j\beta} + \dots$  où  $\Phi_{\alpha}^i = \left. \frac{\partial V}{\partial u_{i\alpha}} \right|_0$  et  $\Phi_{\alpha\beta}^{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \right|_0$ .

L'application de l'approximation harmonique permet de négliger les termes d'ordre supérieur à 2. Par définition,  $\Phi_{\alpha}^i$  correspond à l'opposé de la force exercée sur l'ion  $i$  dans la direction  $\alpha$ . A l'équilibre, toutes les forces s'annulent : on en déduit que  $\Phi_{\alpha}^i = 0$ . Ceci conduit à

$$V = V_0 + \sum_{\substack{i,j \\ \alpha,\beta}} \Phi_{\alpha\beta}^{ij} u_{i\alpha} u_{j\beta} \quad (2-2)$$

Les coefficients  $\Phi_{\alpha\beta}^{ij}$  sont appelés les constantes de force ; elles sont symétriques

$$\Phi_{\alpha\beta}^{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \right|_0 = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{j\beta} \partial u_{i\alpha}} \right|_0 = \Phi_{\beta\alpha}^{ji} \quad (2-3)$$

Par ailleurs, hors équilibre, la force agissant sur l'ion  $i$  dans la direction  $\alpha$  s'écrit  $-F_{\alpha}^i = \frac{\partial V}{\partial u_{i\alpha}} = \sum_{j,\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{ij} u_{j\beta}$ . Si le cristal est déplacé sans être déformé, tous les déplacements sont égaux :  $-F_{\alpha}^i = N \left( \sum_j \Phi_{\alpha\beta}^{ij} \right) \vec{u}$ . Cette opération ne pouvant modifier la force s'exerçant sur les ions, la seule solution possible à l'équation est

$$\sum_j \Phi_{\alpha\beta}^{ij} = 0 \quad (2-4)$$

Grâce à l'expression (2-2) de l'énergie potentielle, l'équation classique du mouvement (2-1) peut être réécrite

$$M_i \frac{d^2 u_{i\alpha}}{dt^2} = - \sum_{j,\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{ij} u_{j\beta} \quad (2-5)$$

Pour obtenir les déplacements des ions, un système d'équations doit être résolu. Pour faciliter cette résolution, nous recherchons des solutions sous la forme d'ondes ayant la

périodicité du cristal, ou ondes de Bloch. Ainsi, l'ion  $k$  de la maille  $l$  du cristal est animé d'un mouvement d'expression

$$\bar{u}_{kl}(t, \bar{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_k}} \bar{u}_{k0}(\bar{q}) e^{i(\bar{q} \cdot \bar{R}_{kl} - \omega t)} \quad (2-6)$$

On a fait apparaître dans cette dernière expression la fréquence angulaire  $\omega$ , et un vecteur d'onde  $\bar{q}$ .  $\bar{q}$  ne sera représenté que dans la première zone de Brillouin : en une dimension par exemple, les vecteurs d'onde supérieurs à  $\frac{2\pi}{a}$  (où  $a$  est le paramètre de maille) n'apportent aucune information supplémentaire sur le déplacement des ions, de sorte que les deux ondes représentées sur la Figure 2-7 correspondent aux mêmes déplacements d'ions [KITTEL'86].

L'équation du mouvement (2-5) devient alors pour un mode de vibration des ions donné  $\omega^2 u_{k0\alpha}(\bar{q}) = \sum_{k',\beta} \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} (\Phi_{\alpha\beta}^{kl,k'l'} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{R}_{kl,k'l'}}) u_{k'0\beta}(\bar{q})$ . En introduisant la quantité définie par  $D_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) = \sum_{l'} \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \Phi_{\alpha\beta}^{kl,k'l'} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{R}_{kl,k'l'}}$ , il vient finalement

$$\omega^2 u_{k0\alpha}(\bar{q}) = \sum_{k',\beta} D_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) u_{k'0\beta}(\bar{q}) \quad (2-7)$$

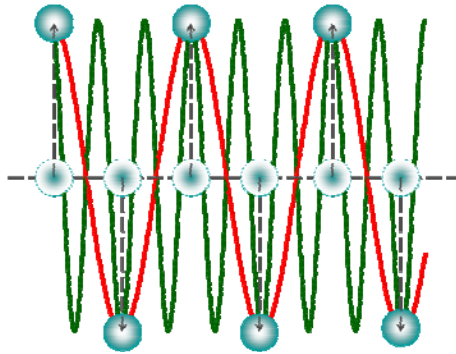


Figure 2-7. Vecteurs d'onde et déplacement des ions. Les deux ondes représentées en rouge et en noir correspondent à des déplacements d'ions (flèches noires) identiques : il n'est donc pas nécessaire de tenir compte des deux à la fois.



L'expression (2-7) peut être exprimée sous forme matricielle

$$\omega^2 \vec{u} = D(\vec{q}) \vec{u} \quad (2-8)$$

La matrice  $D$ , appelée matrice dynamique, est de dimension  $3N \times 3N$  à vecteur d'onde donné et pour un cristal tridimensionnel dont la maille élémentaire contient  $N$  ions. Ses valeurs propres sont les carrés des fréquences angulaires possibles dans le cristal et ses vecteurs propres sont les coordonnées des déplacements dans une base d'ondes planes. Un cristal ayant  $N$  atomes dans sa maille élémentaire a donc  $3N$  modes de vibrations possibles. Le vecteur  $\vec{u}$ , qui contient les déplacements unitaires de tous les ions de la maille élémentaire pour un mode donné, est quelquefois appelé vecteur polarisation.

La symétrie des constantes de force engendre la symétrie de la matrice dynamique :

puisque  $\frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \Phi_{\alpha\beta}^{kl, k'l'} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{kl, k'l'}} = \frac{1}{\sqrt{M_{k'} M_k}} \Phi_{\beta\alpha}^{k'l', kl} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{k'l', kl}}$ , on a  $D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = (D_{\beta\alpha}^{k'k}(\vec{q}))^\dagger$ . Elle est

donc hermitienne : ses valeurs propres sont réelles, ce qui est cohérent avec leur interprétation physique.

La détermination de la dispersion des phonons dans un cristal requiert la définition de l'énergie potentielle du cristal. Or, cette dernière dépend du modèle utilisé pour représenter les interactions entre les ions. Il s'agit donc, dans un premier temps, de définir les constantes de forces qui sont les dérivées partielles de l'énergie potentielle, puis de construire la matrice dynamique dont les valeurs propres permettent d'obtenir les fréquences de vibration du cristal.

## 2. Cas d'école : chaîne diatomique unidimensionnelle

Pour mieux appréhender la résolution de l'équation du mouvement (2-8), il est utile de s'intéresser au problème simplifié posé dans les ouvrages de référence de physique de la matière condensée [ASHCROFT'76; BRÜECH'82; KITTEL'86] : la recherche des modes de vibration d'une chaîne unidimensionnelle constituée de deux types d'atomes.

Soit un réseau unidimensionnel contenant deux types d'atomes, notés 1 et 2 (Figure 2-8), de masses respectives  $M_1$  et  $M_2$ . Les liaisons entre ions sont modélisées par des ressorts de raideurs  $K$  et  $G$ . On choisit  $K > G$ ,  $M_1 > M_2$  et on s'attend à obtenir 2 branches.

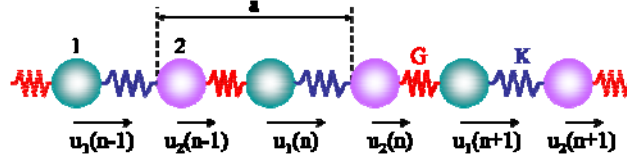


Figure 2-8. Structure cristalline unidimensionnelle diatomique

L'énergie potentielle du système s'écrit  $V = \frac{K}{2} [u_1(n) - u_2(n)]^2 + \frac{G}{2} [u_1(n) - u_2(n-1)]^2$ ,

ce qui permet d'obtenir les équations du mouvement

$$\begin{cases} M_1 \ddot{u}_1(n) = -\frac{\partial V}{\partial u_1(n)} = -K[u_1(n) - u_2(n)] - G[u_1(n) - u_2(n-1)] \\ M_2 \ddot{u}_2(n) = -\frac{\partial V}{\partial u_2(n)} = -K[u_2(n) - u_1(n)] - G[u_2(n) - u_1(n+1)] \end{cases} \quad (2-9)$$

Les solutions recherchées s'écrivent sous la forme d'ondes de Bloch

$$\begin{cases} u_1(n) = \frac{1}{\sqrt{M_1}} u_1 e^{i(qna - \omega t)} \\ u_2(n) = \frac{1}{\sqrt{M_2}} u_2 e^{i(qna - \omega t)} \end{cases} \quad . \text{ Les équations (2-9) deviennent ainsi}$$

$$\omega^2 \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{M_1}(K+G) & -\frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}}(K + Ge^{-iqa}) \\ -\frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}}(K + Ge^{iqa}) & \frac{1}{M_2}(K+G) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} \quad (2-10)$$

La matrice dynamique apparaît dans (2-10). Ses valeurs propres correspondent aux deux fréquences de vibration possibles pour chaque vecteur d'onde ; celles-ci sont représentées sur la Figure 2-9. Si les atomes 1 et 2 sont de même nature, les ressorts sont identiques, soit  $K = G$  et  $M = M_1 = M_2$ , et une dégénérescence apparaît en bord de zone de Brillouin.

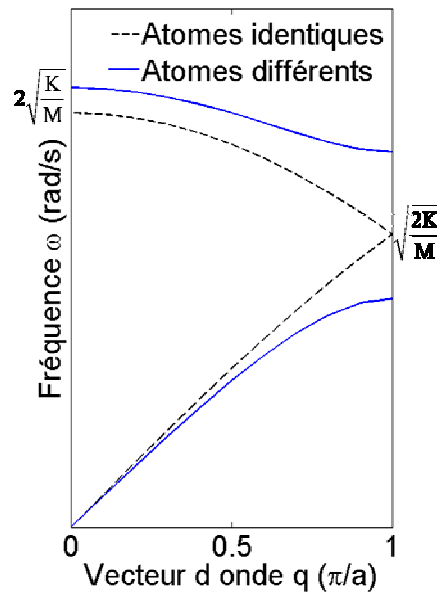


Figure 2-9. Dispersion des phonons la zone de Brillouin. En traits pleins bleu, les deux ions sont différents, en pointillés noirs ils sont identiques et une dégénérescence apparaît.

Par ailleurs, l'observation de  $u_1$  et  $u_2$  à  $q = \frac{\pi}{a}$ , à la fréquence correspondant à la branche inférieure de la relation de dispersion montre que les ions vibrent en phase (Figure 2-10a) et que seul le ressort K est étiré ; on parle de mode acoustique. Dans l'autre cas, soit à la fréquence correspondant à la branche supérieure de la relation de dispersion, les ions vibrent en opposition de phase (Figure 2-10b) et seul le ressort G est étiré ; on parle de mode optique.

En trois dimensions, les ions peuvent bouger selon l'axe du vecteur d'onde, ou selon les deux axes qui lui sont orthogonaux. Dans le premier cas la branche de la relation de dispersion correspondante est appelée longitudinale, dans les autres cas il s'agit d'ondes transverses.

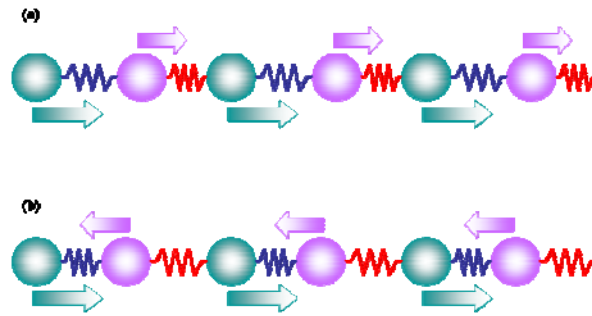


Figure 2-10. Représentation schématique d'un mode optique

(a) et acoustique (b) pour un vecteur d'onde  $q = \frac{\pi}{a}$ . Dans le premier cas, les ions vibrent en phase, dans le deuxième cas, en opposition de phase.

### 3. Conditions aux limites périodiques

Les cristaux réels, bien que massifs (soit de très grandes dimensions par rapport aux faibles déplacements des ions que nous étudions), ne sont pas de taille infinie. Pour tenir compte de la taille finie du cristal, les conditions aux limites périodiques de Born-von Kàrmàn peuvent être appliquées.

Dans le cas d'un cristal unidimensionnel monoatomique constitué de  $N$  ions, appliquer les conditions aux limites périodiques revient simplement à dire que  $u(N) = u(0)$ , c'est-à-dire que les deux bouts de la chaîne d'ions ont le même comportement. Cette idée est souvent représentée (abusivement, car cette représentation introduit l'idée d'une courbure qui n'est pas incluse dans le modèle) par le schéma de la Figure 2-11. Les conditions aux limites périodiques ne sont ainsi adaptées que si  $N$  est grand, c'est-à-dire quand la longueur de la chaîne est très grande devant la longueur de la liaison interatomique.

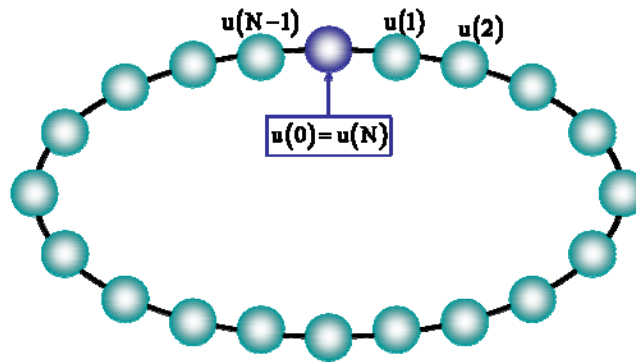


Figure 2-11. Application des conditions aux limites périodiques à une chaîne monoatomique unidimensionnelle. L'ion bleu est à la fois le premier et le dernier de la chaîne.

L'application des conditions aux limites périodiques a pour effet de limiter le nombre de vecteurs d'onde autorisés dans le cristal. En effet, écrire  $u(N) = u(0)$  équivaut à écrire, compte tenu de l'expression des ondes de Bloch,  $e^{iqNa} = 1$ . Cette relation doit être vraie pour chaque instant  $t$ ; en choisissant  $t = 0$  on peut écrire  $q = \frac{n}{N} \cdot \frac{2\pi}{a}$ ,  $n \in \mathbb{Z}$ . La limitation du vecteur d'onde à la première zone de Brillouin permet de conclure

$$q_n = \frac{n}{N} \cdot \frac{2\pi}{a}; n = -N..N \quad (2-11)$$

Cette relation se généralise facilement au cas tridimensionnel d'un cristal de dimensions  $N_x \times N_y \times N_z$  par

$$\begin{aligned} \vec{q}_{n_x, n_y, n_z} &= \frac{n_x}{N_x} \cdot \frac{2\pi}{a} \vec{x} + \frac{n_y}{N_y} \cdot \frac{2\pi}{a} \vec{y} + \frac{n_z}{N_z} \cdot \frac{2\pi}{a} \vec{z} \\ n_x &= -N_x..N_x, n_y = -N_y..N_y, n_z = -N_z..N_z \end{aligned} \quad (2-12)$$

#### 4. Lien avec la théorie de l'élasticité

Comme la théorie du cristal harmonique, la théorie de l'élasticité est basée sur l'analyse de l'effet du déplacement des atomes. La loi de Hooke (« *ut tensio sic vis* »), supposant que la contrainte dans un solide élastique est directement proportionnelle à la force qui lui est appliquée, est à la base de la théorie [KITTEL'86].

Dans un solide soumis à une déformation uniforme (c'est-à-dire où toutes les mailles élémentaires sont déformées de la même manière), le déplacement  $\vec{R}(\vec{r})$  d'un atome situé à la position  $\vec{r}$  dû à cette déformation s'écrit

$$u'(\vec{R})\bar{x} + v'(\vec{R})\bar{y} + w'(\vec{R})\bar{z}$$

où  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  et  $\bar{z}$  sont des vecteurs de base du réseau non déformé. On définit alors les composantes de la déformation par

$$\begin{aligned} e_{xx} &= \frac{\partial u'}{\partial x}; & e_{yy} &= \frac{\partial v'}{\partial y}; & e_{zz} &= \frac{\partial w'}{\partial z} \\ e_{yz} &= \frac{\partial v'}{\partial z} + \frac{\partial w'}{\partial y}; & e_{zx} &= \frac{\partial w'}{\partial x} + \frac{\partial u'}{\partial z}; & e_{xy} &= \frac{\partial u'}{\partial y} + \frac{\partial v'}{\partial x} \end{aligned} \quad (2-13)$$

Conformément à la loi de Hooke, les composantes de la contrainte  $X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x$  et  $X_y$  sont des fonctions linéaires des composantes de la déformation :

$$\begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix} \quad (2-14)$$

Les  $C_{\lambda\mu}$  sont les constantes d'élasticité. La dernière grandeur à définir est la densité d'énergie élastique

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \quad (2-15)$$

$$\text{où } e_1 = e_{xx}, e_2 = e_{yy}, e_3 = e_{zz}, e_4 = e_{yz}, e_5 = e_{zx}, e_6 = e_{xy}.$$

Le nombre de constantes d'élasticité peut être diminué si l'on tient compte des symétries du cristal ; en particulier, pour un cristal cubique comme le silicium, la loi (2-14) devient

$$\begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix}$$

La dilatation est l'augmentation de volume dû à la déformation et s'écrit  $\delta = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$ . Enfin, le module de compression B, et son inverse la compressibilité K sont liés à la densité d'énergie élastique par  $U = \frac{1}{2} B \delta^2$ .

Les deux théories peuvent être reliées en remarquant que la densité d'énergie élastique (2-15) est tout simplement l'énergie potentielle définie par (2-2). Si l'on pose

$$\begin{pmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{pmatrix} (\vec{R}) = \bar{u}_j - \bar{u}_i \text{ où les vecteurs } \bar{u}_i \text{ et } \bar{u}_j \text{ sont les déplacements des atomes de la Figure 2-6}$$

ainsi que la condition  $\frac{\partial U}{\partial u'} = \frac{\partial U}{\partial v'} = \frac{\partial U}{\partial w'} = 0$ , et si l'on écrit l'énergie potentielle V de manière adaptée, on peut retrouver une expression semblable à (2-15) et ainsi identifier les constantes d'élasticité [KEATING'66].

## C. Théorie quantique des phonons

### 1. Quantification de l'énergie

La théorie classique du cristal harmonique permet de déterminer les modes de vibration des ions d'un cristal. Les phonons sont des quanta de l'énergie  $\hbar\omega$  associée à un mode. Bien que les phonons soient traités comme des particules, ils n'ont pas d'existence réelle. Il s'agit de « quasi-particules » nées d'une excitation collective des ions.

La quantification de l'énergie associée à un mode de vibration n'est pas immédiate. Il faut en premier lieu s'intéresser à l'hamiltonien des ions dans l'approximation harmonique [ASHCROFT'76; COHEN-TANNOUDJI'73; MAHAN'87; ZIMAN'69]

$$H = \sum_q \frac{P_q^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 X_q^2 = \sum_q H_q \quad (2-16)$$

où  $M$  est la masse d'un ion (on supposera que les ions sont tous identiques),  $\omega$  la pulsation de l'ion dans le potentiel harmonique,  $P_q$  l'observable associée à l'impulsion et  $X_q$  l'observable associée à la position de l'ion. Pour simplifier cet hamiltonien, on définit les opérateurs  $a_q$  et  $a_q^\dagger$

$$\begin{aligned} a_q &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} X_q + i \frac{1}{\sqrt{M\hbar\omega}} P_q \right) \\ a_q^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} X_q - i \frac{1}{\sqrt{M\hbar\omega}} P_q \right) \end{aligned} \quad (2-17)$$

Pour obtenir l'hamiltonien, on calcule le produit  $a_q^\dagger a_q$ .

$$a_q^\dagger a_q = \frac{1}{\hbar\omega} \left[ \frac{P_q^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega^2 X_q^2 + \frac{i\omega}{2} (X_q P_q - P_q X_q) \right]$$

Sachant que  $X_q P_q - P_q X_q = -i\hbar$  [COHEN-TANNOUDJI'73], et étant donné l'expression de l'hamiltonien (2-16), ce produit devient  $a_q^\dagger a_q = \frac{1}{\hbar\omega} \left[ H_q - \frac{\hbar\omega}{2} \right]$ . On trouve finalement

$$H_q = \hbar\omega \left( a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} \right) \quad (2-18)$$

Si on pose  $n_q = a_q^\dagger a_q$ , les valeurs propres de cet hamiltonien sont de la forme  $E_{nq} = \hbar\omega \left( n_q + \frac{1}{2} \right)$ , ce qui montre que le quantum d'énergie est  $\hbar\omega$  et l'énergie du niveau fondamental  $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$ . Si l'on change l'origine des énergies de manière à avoir  $E_0 = 0$ , l'énergie totale du système est

$$E_n = \sum_q E_{nq} = \hbar\omega \sum_q n_q \quad (2-19)$$



## 2. Opérateurs de création et annihilation : phonon

Pour simplifier le problème, limitons le système à un niveau. On a ainsi  $H = H_q$ . Si on note  $|n\rangle$  l'état propre du système d'énergie  $E_n$ , soit l'état pour lequel il y a  $n$  particules sur le niveau unique, on peut démontrer [COHEN-TANNOUDJI'73; ZIMAN'69]

$$\begin{aligned} a |n\rangle &= n^{1/2} |n-1\rangle \\ a^\dagger |n\rangle &= (n+1)^{1/2} |n+1\rangle \end{aligned} \quad (2-20)$$

Les facteurs  $n^{1/2}$  et  $(n+1)^{1/2}$  sont des facteurs de normalisation ; on peut donc constater que l'opérateur  $a$  retire une particule sur le niveau tandis que l'opérateur  $a^\dagger$  ajoute une particule sur ce niveau. Il s'agit donc respectivement d'opérateurs annihilation et création. L'observable  $n = a^\dagger a$  donne le nombre de particules sur le niveau. Grâce à ces opérateurs, tous les états peuvent être définis à partir du niveau fondamental  $|0\rangle$  (où il n'y a pas de particule sur le niveau)

$$|n\rangle = (n!)^{-1/2} (a^\dagger)^n |0\rangle \quad (2-21)$$

Considérons maintenant un système à  $Q$  niveaux d'énergie. L'hamiltonien est de nouveau sous la forme (2-16) et les états propres sont notés  $|n_1, \dots, n_q, \dots, n_Q\rangle$  (il y a  $n_q$  particules sur le niveau  $q$ ) avec une énergie  $E = \sum_q E_q$ . Les opérateurs création et annihilation agissent sur un niveau à la fois :  $a_q^\dagger$  crée une particule sur le niveau  $q$ . (2-20) devient

$$\begin{aligned} a_q |n_1, \dots, n_q, \dots, n_Q\rangle &= n_q^{1/2} |n_1, \dots, n_q - 1, \dots, n_Q\rangle \\ a_q^\dagger |n_1, \dots, n_q, \dots, n_Q\rangle &= (n_q + 1)^{1/2} |n_1, \dots, n_q + 1, \dots, n_Q\rangle \end{aligned} \quad (2-22)$$

et (2-21) s'écrit

$$|n_1, \dots, n_q, \dots, n_Q\rangle = \prod_q (n_q!)^{-1/2} (a_q^\dagger)^{n_q} |0, \dots, 0, \dots, 0\rangle \quad (2-23)$$

Le nombre total de particules dans le système est donné par

$$N = \sum_q n_q = \sum_q a_q^\dagger a_q \quad (2-24)$$

Les modes de vibrations collectifs du réseau étudiés ici en partant de (2-16) sont quantifiés : il s'agit des phonons. A l'équilibre thermique le nombre de phonons devient

$$n_q = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}} - 1} \quad (2-25)$$

Les opérateurs création et annihilation sont à la base du formalisme de la seconde quantification (voir annexe C), laquelle permet de définir les fonctions de Green utilisées dans le chapitre 3.

#### ***D. Modélisation des interactions***

Après ce tour d'horizon des théories concernant les phonons, il s'agit d'abord de retrouver par le calcul la dispersion des phonons dans le silicium massif de la Figure 2-2, puis d'adapter ces calculs au cas des nanocristaux de silicium. Les résultats doivent reproduire les spectres Raman de la Figure 2-4 et de la Figure 2-5.

De tels calculs s'effectuent dans le cadre de la théorie classique du cristal harmonique : les modes de phonons sont obtenus par diagonalisation de la matrice dynamique. Cette matrice dynamique, cependant, reste encore à exprimer. Elle est construite grâce à l'expression de l'énergie potentielle ; pour écrire cette énergie, il est nécessaire de modéliser les interactions entre les ions du cristal. De nombreux modèles ont été mis en place pour calculer la dispersion des phonons dans les cristaux massifs. La partie suivante de ce mémoire présente les principes de certains de ces modèles ; elle se terminera en définissant celui qui donne les résultats les plus proches de l'expérience pour le silicium massif, ce dernier s'appuyant sur les modèles précédents.

### III. DISPERSION DES PHONONS DANS LE SILICIUM MASSIF

La modélisation des interactions entre ions dans un cristal massif permet de construire la matrice dynamique à diagonaliser pour obtenir la relation de dispersion des phonons.

Entre les années 50 et la fin des années 60, des modèles conceptuellement simples ont été développés. Ces modèles ne donnent pas les meilleurs résultats possibles, mais utilisent des notions qui ont été utiles au développement de modèles plus élaborés. La partie B donne les principes généraux de quatre de ces modèles simples :

- le *Force-Constant Model*, qui modélise les interactions par des ressorts. Les symétries des réseaux de type diamant permettent de mettre en place une formulation matricielle simple. Les résultats ne sont cependant proches des résultats expérimentaux que si on tient compte d'un grand nombre d'interactions, ce qui impose l'emploi d'un grand nombre de paramètres ajustables.
- Le *Rigid Ion Model*, qui modélise les interactions dans les cristaux ioniques par des ressorts et des interactions coulombiennes. Ce modèle est aussi très simple conceptuellement, mais ne permet pas de retrouver les grandeurs macroscopiques (modules d'élasticité, constante diélectrique) du cristal.
- Le *Shell Model*, qui modélise les ions par un noyau chargé positivement et une coquille représentant les électrons de valence, chargée négativement. Ce modèle donne un résultat assez satisfaisant, mais impose l'emploi d'un nombre important de paramètres ajustables. Il repose en outre sur une modélisation peu réaliste de la liaison covalente.
- Le *Valence Force Model*, qui modélise les liaisons par leur résistance à l'étirement et la torsion. Les résultats sont plus proches de l'expérience qu'avec le modèle précédent, mais ils restent imparfaits et le nombre de paramètres ajustables peut être diminué.

La partie C présentera plus en détail un modèle très simple, le modèle de Keating. Les résultats qu'il donne sont très éloignés des résultats expérimentaux, mais ce modèle est une base pour d'autres modèles plus élaborés.

La partie D présentera un modèle plus élaboré et reposant sur des fondations physiques, le *Bond Charge Model*. Ce modèle réutilise des notions du *Force-Constant Model* et du *Rigid Ion Model*. Il donne des résultats perfectibles, mais permet d'introduire la notion de bond charge.

La partie E, enfin, présentera le modèle qui donne les résultats les plus proches de l'expérience, l'*Adiabatic Bond Charge Model*. Ce modèle reprend le *Bond Charge Model* dans son ensemble, et y ajoute des principes issus du *Shell Model* et du modèle de Keating. Le résultat est optimal et permet de calculer, par exemple, la vitesse du son dans le silicium. Il sera en outre adapté au calcul des modes de phonons dans les nanocristaux.

### A. Notations

Dans le cadre de la théorie classique du cristal harmonique, la liaison entre les atomes  $k$  de la maille  $l$  et l'atome  $k'$  de la maille  $l'$  ont été notées  $\vec{R}_{kl,k'l'}$ . Dans le cas du silicium, cette notation peut être simplifiée. La maille élémentaire du silicium et des autres cristaux de type diamant est composée de deux atomes (en vert et en mauve sur la Figure 2-12).

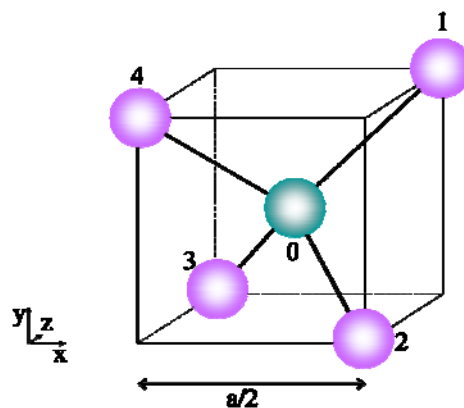


Figure 2-12. Maille élémentaire d'un cristal de type diamant (1, 2, 3 et 4 sont équivalents)

Les liaisons à l'équilibre entre l'atome du centre, noté 0, et les atomes de l'autre type qui

lui sont liés, notés de 1 à 4, s'écrivent  $\vec{R}_{01} = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ ,  $\vec{R}_{02} = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$ ,  $\vec{R}_{03} = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ ,

$\vec{R}_{04} = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$ . Ces quatre vecteurs sont nécessaires pour écrire les constantes de force et la

matrice dynamique.

## B. Quelques modèles simples

### 1. Force Constant Model (FCM) de Born-von Kàrmàn

#### a) Modélisation de la liaison

Le FCM modélise les interactions entre les ions par des ressorts, ou forces centrales [BORN'54; BRÜECH'82; MARADUDIN'71].

Soit un potentiel central  $\varphi(r)$ , où  $r = \sqrt{\sum_{\alpha=x,y,z} r_{\alpha}^2} = \sqrt{\sum_{\alpha=x,y,z} (R_{\alpha} + u_{\alpha})^2}$  est la longueur de la liaison interatomique (Figure 2-6). La longueur de la liaison à l'équilibre est notée  $r_0 = \sqrt{\sum_{\alpha=x,y,z} R_{\alpha}^2}$ .

Pour trouver les constantes de force, on dérive ce potentiel par rapport aux déplacements des ions :  $\frac{\partial^2 \varphi(r)}{\partial u_{\alpha} \partial u_{\beta}} \Big|_{r=r_0} = \frac{\partial}{\partial u_{\alpha}} \left[ \varphi'(r) \frac{\partial r}{\partial u_{\beta}} \Big|_{r=r_0} \right]_{r=r_0} = \varphi''(r) \frac{\partial r}{\partial u_{\alpha}} \Big|_{r=r_0} \frac{\partial r}{\partial u_{\beta}} \Big|_{r=r_0} + \varphi'(r) \frac{\partial^2 r}{\partial u_{\alpha} \partial u_{\beta}} \Big|_{r=r_0}$ . Le

premier terme de cette dernière somme se trouve facilement :  $\frac{\partial r}{\partial u_{\alpha}} \Big|_{r=r_0} = \frac{r_{\alpha}}{r_0}$  et  $\frac{\partial r}{\partial u_{\beta}} \Big|_{r=r_0} = \frac{r_{\beta}}{r_0}$ . En

ce qui concerne le deuxième terme, deux cas doivent être distingués :

$$\text{si } \alpha \neq \beta : \frac{\partial^2 r}{\partial u_{\alpha} \partial u_{\beta}} \Big|_{r=r_0} = -\frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r_0^3}.$$

$$\text{si } \alpha = \beta : \left. \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial \mathbf{u}_\alpha^2} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_0} = \frac{r_0^2 - r_\alpha^2}{r_0^3}.$$

Les constantes de force s'écrivent finalement :

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{r_\alpha r_\beta}{r_0^2} \left[ \varphi''(r_0) - \frac{1}{r_0} \varphi'(r_0) \right] + \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_0} \varphi'(r_0) \quad (2-26)$$

$\delta_{\alpha\beta}$  est le symbole de Kronecker défini par  $\delta_{\alpha\beta} = 0$  si  $\alpha \neq \beta$  et  $\delta_{\alpha\beta} = 1$  si  $\alpha = \beta$ .

### b) Symétries du réseau de type diamant

Pour les cristaux de type diamant, la liaison interatomique entre l'ion 0 et l'ion 1 est

$\vec{r}_1 = \frac{a}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ . La matrice des constantes de force entre les ions 0 et 1 s'écrit donc [COCHRAN'63;

HERMAN'59] :

$$\Phi_{\alpha\beta}^{01} = \frac{1}{3} \left[ \varphi''(r_0) - \frac{1}{r_0} \varphi'(r_0) \right] + \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_0} \varphi'(r_0) \quad (2-27)$$

La matrice de constantes de forces  $\Phi^{01}$  prend donc la forme

$$\Phi^{01} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (2-28)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \alpha = \frac{1}{3} \left[ \varphi''(r_0) + 2 \frac{\varphi'(r_0)}{r_0} \right] \\ \beta = \frac{1}{3} \left[ \varphi''(r_0) - \frac{\varphi'(r_0)}{r_0} \right] \end{cases}.$$

Le potentiel  $V$  doit être invariant si on lui applique une des symétries du cristal [MARADUDIN'71]. Il s'ensuit que les matrices de constantes de force sont interdépendantes. Plus précisément, Herman a démontré que l'on peut écrire ces matrices en fonction d'un nombre réduit de paramètres. Le Tableau 2-1 donne les matrices de constantes de force entre

l'ion noté 0 et ses plus proches voisins. Ainsi, pour modéliser ces interactions dans quatre matrices, deux paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  seulement sont nécessaires. Si l'on ne tient pas compte des interactions avec les autres ions, la matrice  $\Phi^{00}$  s'obtient par la relation (2-4) :  $\Phi^{00} = -(\Phi^{01} + \Phi^{02} + \Phi^{03} + \Phi^{04})$ . Les termes hors de la diagonale s'annulent.

Dans ce modèle très simplifié, la construction de la matrice dynamique est aisée et on peut calculer analytiquement ses valeurs propres. En particulier, le long de l'axe (1,0,0), la partie supérieure droite de la matrice dynamique s'écrit, en se rappelant que  $D^{01}(\vec{q}) = \frac{1}{M}(\Phi^{01}e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_{01}} + \Phi^{02}e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_{02}} + \Phi^{03}e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_{03}} + \Phi^{04}e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_{04}})$  :

$$D^{01}(q) = \frac{1}{M} \begin{pmatrix} -4\alpha \cdot \cos\left(\frac{q\pi}{2}\right) & 0 & 0 \\ 0 & -4\alpha \cdot \cos\left(\frac{q\pi}{2}\right) & -4i\beta \cdot \sin\left(\frac{q\pi}{2}\right) \\ 0 & -4i\beta \cdot \sin\left(\frac{q\pi}{2}\right) & -4\alpha \cdot \cos\left(\frac{q\pi}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (2-29)$$

où  $\vec{q} = (q \ 0 \ 0)$ .

La relation de dispersion obtenue à partir de cette matrice dynamique est résumée dans le Tableau 2-2 et représentée sur la Figure 2-13. Les branches acoustiques sont dégénérées, et les deux branches longitudinales offrent sans surprise une grande ressemblance avec la dispersion calculée dans le cas de la chaîne 1D, pour lequel des ressorts modélisaient déjà les interactions entre les ions.

Herman a également introduit une notation des matrices de constantes de force pour des interactions allant jusqu'au 5ème plus proche voisin [HERMAN'59]. Ceci nécessite l'introduction d'autres paramètres. Par exemple, dans le cas des seconds plus proches voisins, quatre paramètres supplémentaires, notés  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\lambda$ , et  $\delta$ , sont utilisés pour exprimer les constantes de force dans douze matrices. Quelques exemples de matrices sont donnés dans le Tableau 2-3 pour les atomes de la Figure 2-14.

$-\Phi^{01}$	$-\Phi^{02}$	$-\Phi^{03}$	$-\Phi^{04}$	$\Phi^{00}$
$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\beta & -\beta \\ -\beta & \alpha & \beta \\ -\beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\beta & \beta \\ -\beta & \alpha & -\beta \\ \beta & -\beta & \alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & -\beta \\ \beta & \alpha & -\beta \\ -\beta & -\beta & \alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 4\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 4\alpha \end{pmatrix}$

Tableau 2-1. Matrices de constantes de force pour les plus proches voisins utilisées pour des liaisons de type ressort dans les cristaux de type diamant.

Branche	Expression analytique de la fréquence de vibration $\omega$
Deux branches transverses acoustiques	$\frac{1}{M} \sqrt{4\alpha - 4\sqrt{\alpha^2 \cos\left(\frac{q\pi}{2}\right) + \beta^2 \sin\left(\frac{q\pi}{2}\right)}}$
Longitudinale acoustique	$\frac{1}{M} \sqrt{4\alpha \left[1 - \cos\left(\frac{q\pi}{2}\right)\right]}$
Deux branches transverses optiques	$\frac{1}{M} \sqrt{4\alpha + 4\sqrt{\alpha^2 \cos\left(\frac{q\pi}{2}\right) + \beta^2 \sin\left(\frac{q\pi}{2}\right)}}$
Longitudinale optique	$\frac{1}{M} \sqrt{4\alpha \left[1 + \cos\left(\frac{q\pi}{2}\right)\right]}$

Tableau 2-2. Dispersion analytique dans la direction (1,0,0) obtenue pour un cristal de type diamant avec le FCM.



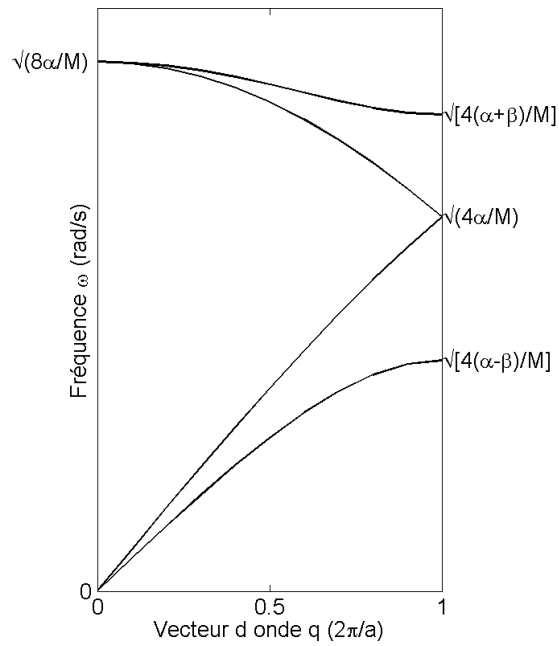


Figure 2-13. Tracé de la dispersion dans la direction (1,0,0) obtenue pour un cristal de type diamant avec le FCM.

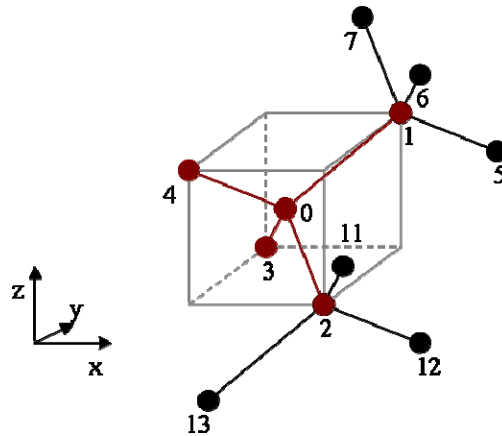


Figure 2-14. Représentation et numérotation de quelques seconds plus proches voisins

$-\Phi^{05}$	$-\Phi^{06}$	$-\Phi^{07}$
$\begin{pmatrix} \lambda & -\delta & -\delta \\ \delta & \mu & \nu \\ \delta & \nu & \mu \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mu & \delta & \nu \\ -\delta & \lambda & -\delta \\ \nu & \delta & \mu \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mu & \nu & \delta \\ \nu & \mu & \delta \\ -\delta & -\delta & \lambda \end{pmatrix}$
$-\Phi^{011}$	$-\Phi^{012}$	$-\Phi^{013}$
$\begin{pmatrix} \mu & -\nu & -\delta \\ -\nu & \mu & \delta \\ \delta & -\delta & \lambda \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mu & -\delta & -\nu \\ \delta & \lambda & -\delta \\ -\nu & \delta & \mu \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda & -\delta & \delta \\ -\delta & \mu & -\nu \\ \delta & -\nu & \mu \end{pmatrix}$

Tableau 2-3. Quelques matrices de constantes de force pour les seconds plus proches voisins utilisées pour des liaisons de type ressort dans les cristaux de type diamant.

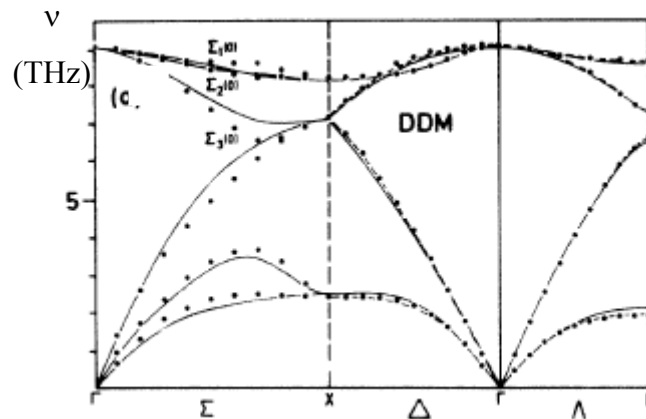


Figure 2-15. Dispersion des phonons calculée dans le germanium avec le DDM [NELIN'74].

### c) Dispersion des phonons dans le silicium massif obtenue par le FCM

Herman, enfin, a montré que la dispersion calculée pour le germanium par le FCM n'était proche des données expérimentales que si l'on considérait les cinq plus proches voisins, en utilisant 15 paramètres adaptables [HERMAN'59]. Ce résultat peut être étendu au silicium. Le *force constant model* est donc lourd à utiliser.

En utilisant une approche inspirée de la mécanique quantique, Tolpygo [NELIN'74; TOLPYGO'61] a pris en compte la déformation du nuage électronique de valence lors du mouvement des ions. Des dipôles apparaissent alors et le nombre de paramètres adaptables est limité à 9. Ce modèle, appelé *Deformation Dipole Model* (DDM), donne un résultat pour le germanium assez proche de l'expérience sauf dans la direction  $\Sigma$  (1,0,0) (Figure 2-15).

## 2. Rigid Ion Model (RIM)

Le *Rigid Ion Model* [BORN'54; BRÜECH'82; COCHRAN'63; '71; KELLERMANN'40; MARADUDIN'71; SHAM'65] est employé pour calculer la relation de dispersion des phonons des cristaux ioniques. Bien qu'il ne soit pas utile pour effectuer de tels calculs dans le silicium, ses principes de base ont été repris pour établir des modèles plus élaborés qui seront développés dans la suite de ce chapitre. Il est donc utile de l'aborder ici.

Le RIM propose de calculer la dispersion des phonons dans ces cristaux à l'aide d'un potentiel central auquel s'ajoute un potentiel coulombien. Dans l'expression du potentiel central, la minimisation de l'énergie totale du cristal permet de déterminer le coefficient  $\phi'$ , tandis que le coefficient  $\phi''$  est adapté. La matrice dynamique totale D est alors la somme de la matrice coulombienne  $C_R$  et de la matrice non coulombienne R. Les ions sont traités comme des charges ponctuelles, rigides.

### a) Traitement des interactions coulombiennes

Dans un cristal ionique, les interactions coulombiennes agissent à longue distance et ne peuvent pas être approchées par des potentiels centraux. Ainsi, pour calculer les interactions entre un ion de type k et un ion de type k', il faut calculer la somme des interactions entre chaque ion k' et chaque ion k.

Plus précisément, l'énergie potentielle coulombienne entre 2 ions de charge  $Z_k$  et  $Z_{k'}$ , séparés par une distance  $r_0$  prend l'expression courante  $\phi_{kk'}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{Z_k Z_{k'}}{r}$ . Les constantes de force coulombiennes sont obtenues en dérivant deux fois cette expression :

$$\Phi_{\alpha\beta}^{lk,l'k'} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{Z_k Z_{k'}}{r} \Big|_{r=r_0}. \text{ Dans le cas où } lk = l'k' \text{ le potentiel } \phi(0) \text{ n'existe pas.}$$

Pour calculer la constante de force, la propriété (2-4) est utilisée et l'on obtient :

$$\Phi_{\alpha\beta}^{lk,lk} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{l'k' \neq lk} \left. \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{Z_k Z_{k'}}{r} \right|_{r=r_0}. \text{ La matrice dynamique s'écrit enfin}$$

$$[C_R]_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = -\frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \sqrt{M_k M_{k'}}} \left[ \sum_{l'} \left. \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{1}{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right|_{r=r_{lk,l'k'}} + \delta_{kk'} \sum_{l'k''} \left. \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{1}{r} \right|_{r=r_{lk,l'k''}} \right] \quad (2-30)$$

Chacune des deux sommes qui composent cette dernière formule comporte un terme divergent quand  $r_{lk,l'k'} = 0$ . Ces deux termes étant égaux, la somme n'est plus divergente.

L'écriture de l'expression (2-30) peut être allégée en introduisant la transformée de Fourier des constantes de force coulombiennes  $G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = -\frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{l'} \left. \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \frac{1}{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right|_{r=r_{lk,l'k'}}$ , ce qui conduit à

$$[C_R]_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) - \delta_{kk'} \sum_{k''} G_{\alpha\beta}^{kk''}(\vec{0}) \right] \quad (2-31)$$

La difficulté est maintenant de calculer la fonction G. Il s'agit d'une somme de contributions dues à des charges ponctuelles : une telle somme nécessite de prendre en compte un nombre important de termes pour obtenir un résultat précis. Pour diminuer ce nombre de termes, la méthode d'Ewald [BORN'54; BRÜECH'82; KITTEL'86; MARADUDIN'71] propose de réécrire le potentiel  $\phi_{kk'}(r)$  sous la forme d'une somme de deux potentiels conduisant à des fonctions G convergeant rapidement. Ces potentiels sont constitués à partir de distributions de gaussiennes de largeur P. Un choix judicieux de P permet d'augmenter la vitesse de convergence, mais le résultat final ne doit pas dépendre de ce paramètre. Les détails du calcul sont donnés en annexe A ; la fonction G devient dans le cas d'un cristal à symétrie tétraédrique

$$\begin{cases} G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = -\frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( Q_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) - \frac{4\pi}{v} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right), \vec{q} \neq \vec{0} \\ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{0}) = -\frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{4\pi}{3v} \delta_{\alpha\beta} \end{cases} \quad (2-32)$$

où  $v$  est le volume de la maille élémentaire. La fonction  $Q$  qui a été introduite dans (2-32) a pour expression

$$Q_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = -\frac{4\pi}{v} \left[ \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \left( e^{-q^2/4P} - 1 \right) + \sum_{\vec{\tau} \neq 0} \frac{(\vec{\tau} + \vec{q})_\alpha (\vec{\tau} + \vec{q})_\beta}{|\vec{\tau} + \vec{q}|^2} e^{-|\vec{\tau} + \vec{q}|^2/4P} e^{i\vec{\tau} \cdot \vec{r}_{kk'}} \right] \\ + P^{3/2} \sum_{l'} H_{\alpha\beta} \left( \sqrt{P} |\vec{r}_{kk,l'l'}| \right) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{kk,l'l'}} \quad (2-33)$$

où

$$H_{\alpha\beta}(x) = \frac{x_\alpha x_\beta}{x^2} \left[ \frac{3}{x^3} \operatorname{erfc}(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{3}{x^2} + 2 \right) \exp(-x^2) \right] \\ - \delta_{\alpha\beta} \left[ \frac{1}{x^3} \operatorname{erfc}(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x^2} \exp(-x^2) \right]$$

La fonction  $\operatorname{erfc}$  est la fonction erreur complémentaire définie par  $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-s^2) ds$ .

Prendre  $P \approx \frac{1}{r_0^2}$  garantit un résultat précis avec un faible nombre de termes de la fonction

$Q$ . L'expression de la matrice dynamique coulombienne (2-31) est enfin

$$[C_R]_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = \frac{Z_k}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\sqrt{M_k M_{k'}}} \left[ \delta_{kk'} \sum_{k''} Z_{k''} \frac{4\pi}{3v} \delta_{\alpha\beta} - Z_{k'} \left( Q_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) - \frac{4\pi}{v} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) \right] \quad (2-34)$$

### b) Condition d'équilibre

Le cristal n'est à l'équilibre que si l'énergie totale est minimisée. Cette énergie est composée de deux termes : l'énergie due aux potentiels centraux  $\varphi_n(r)$  et l'énergie due aux interactions coulombiennes, ou énergie de Madelung  $E_{\text{Mad}}(r)$ . L'énergie totale par maille élémentaire s'écrit  $E(r) = \sum_n \varphi_n(r) + E_{\text{Mad}}(r)$ .

L'énergie de Madelung s'écrit  $E_{\text{Mad}}(r) = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l'k' \neq 0k} \frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |\vec{R}_{lk,l'k'}|}$ . En notant la plus petite quantité de charge  $z$  avec  $Z_k = \zeta_k z$ , et les distances entre atomes  $|\vec{R}_{lk,l'k'}| = \rho_{lk,l'k'} r$ , cette énergie devient

$$E_{\text{Mad}}(r) = -\frac{\alpha_M z^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (2-35)$$

avec la constante de Madelung  $\alpha_M$  définie par

$$\alpha_M = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\zeta_i \zeta_j}{\rho_{ij}} \quad (2-36)$$

Cette constante est généralement évaluée numériquement.

L'énergie totale par maille élémentaire du cristal est minimale si sa dérivée est nulle quand  $r = r_0$ . Il faut donc avoir  $0 = \sum_n \varphi'_n(r_0) + \frac{\alpha_M z^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0^2}$ , ce qui permet d'obtenir finalement dans l'hypothèse où tous les potentiels centraux sont identiques

$$\varphi'(r_0) = -\frac{\alpha_M z^2}{n \cdot 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0^2} \quad (2-37)$$

Lors de la mise en œuvre du RIM, la constante  $\varphi''$  est adaptée tandis que la constante  $\varphi'(r_0)$  est obtenue par (2-37). Ceci permet de construire la matrice non coulombienne  $R$  grâce à (2-27), tandis que la matrice coulombienne  $C_R$  est obtenue par la méthode d'Ewald (2-34).

Les relations de dispersion obtenues par le *Rigid Ion Model* sont assez proches des données expérimentales malgré la simplicité du modèle. Cependant, les relations entre les modules d'élasticité que le RIM implique, ainsi que les propriétés diélectriques des cristaux calculées à partir de ce modèle ne sont pas vérifiées expérimentalement : considérer les ions comme ponctuels en négligeant la polarisabilité est une approximation très cavalière pour les cristaux ioniques. Ce modèle a néanmoins servi de base pour développer des modèles plus élaborés qui seront présentés par la suite.

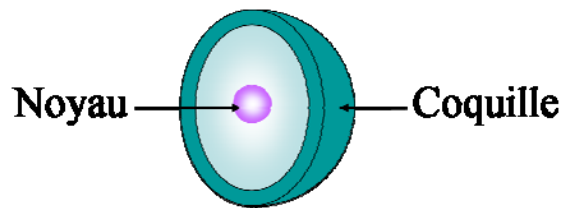


Figure 2-16. Modélisation d'un ion par un noyau chargé positivement entouré d'une coquille chargée négativement dans le cadre du Shell Model.

### 3. Shell Model (SM)

Après cette parenthèse sur les cristaux ioniques, un retour aux cristaux covalents s'impose.

Le nombre de paramètres à utiliser dans le cadre du modèle de Born-von Kármán est trop élevé pour que cette solution reste séduisante. Cochran a donc proposé le *shell model*, n'utilisant que 5 paramètres [COCHRAN'59a; b; '71; SHAM'74]. Il s'agit de remarquer que les atomes ne sont pas des points solides : les électrons de valence ne leur sont pas rigidement attachés. Ainsi le *shell model*, basé sur l'idée de Dick et Overhauser [BRÜECH'82; DICK'58], considère les ions comme des « noyaux » ioniques de charge positive autour desquels se trouvent des « coquilles » d'électrons de charge négative (Figure 2-16). Il faut alors tenir compte des interactions non coulombiennes noyau/noyau, coquille/coquille et noyau/coquille, qui sont modélisées par des ressorts (Figure 2-17). Ces interactions sont exprimées par des matrices notées respectivement R, S et T.

La maille élémentaire d'un cristal covalent contient désormais des éléments de charges positives (les noyaux) et de charges négatives (les coquilles). Des interactions coulombiennes s'ajoutent donc aux interactions de type ressort, comme dans le cadre du RIM. Ces interactions sont exprimées par des matrices notées  $C_R$ ,  $C_T$  et  $C_S$ .

L'équation du mouvement doit maintenant permettre de calculer les déplacements des coquilles (c) en plus des noyaux (n) :

$$\begin{cases} M_n \omega_n^2 \vec{u}_n = (R + C_R) \vec{u}_n + (T + C_T) \vec{u}_c \\ M_c \omega_c^2 \vec{u}_c = (T' + C_T') \vec{u}_n + (S + C_S) \vec{u}_c \end{cases} \quad (2-38)$$

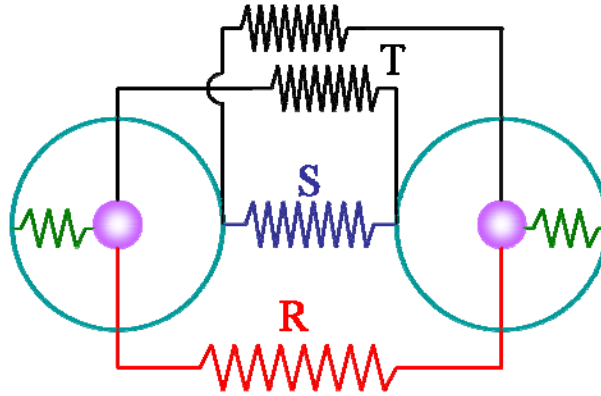


Figure 2-17. Modélisation des interactions non coulombiennes entre les ions dans le Shell Model.

Il s'avère cependant que le nombre de degrés de liberté du système est bien trop élevé. L'approximation adiabatique permet de simplifier le système d'équations (2-38), en rappelant que les électrons sont beaucoup plus rapides que les ions. Ainsi les électrons se réarrangent instantanément autour des ions lorsque ces derniers bougent ; ils sont donc toujours à l'équilibre, ce qui revient à annuler le terme de gauche dans la seconde équation de (2-38) :

$$\begin{cases} M_n \omega_n^2 \bar{u}_n = (R + C_R) \bar{u}_n + (T + C_T) \bar{u}_c \\ 0 = (T' + C_T') \bar{u}_n + (S + C_S) \bar{u}_c \end{cases} \quad (2-39)$$

Une simple manipulation matricielle permet de déterminer la nouvelle équation du mouvement

$$M_n \omega_n^2 \bar{u}_n = \left[ (R + C_R) - (T + C_T)(S + C_S)^{-1}(T' + C_T') \right] \bar{u}_n \quad (2-40)$$

Le *shell model* donne un résultat satisfaisant avec 5 paramètres pour le germanium (Figure 2-18). Ce résultat peut encore être amélioré en incluant les interactions entre second plus proches voisins et les dipôles apparaissant entre les noyaux et les coquilles ; ce modèle, appelé *Shell Dipole Model* (SDM) impose l'utilisation de 11 paramètres [NELIN'74; PRICE'71]. Ce dernier résultat est encore imparfait dans la direction  $\Sigma(1,0,0)$ .

Phillips a toutefois objecté que le modèle n'était pas réaliste physiquement : dans une liaison covalente, les électrons de valence ne sont pas tous localisés à proximité des ions mais



aussi sur la liaison, car cette dernière est issue de la mise en commun d'électrons [PHILLIPS'68]. Cette observation est confirmée par les calculs de Chelikowsky [CHELIKOWSKY'76]. La Figure 2-19 montre un diagramme de contour de la densité électronique dans le germanium ; il apparaît que la densité est plus élevée au centre de la liaison.

#### 4. Valence Force Model (VFM)

Puisque les électrons sont plutôt localisés sur les liaisons interatomiques, un modèle peut être développé en considérant le comportement de ces liaisons. Le *valence force model*, inspiré de méthodes initialement développées pour la chimie [WILSON'55], considère que l'énergie potentielle est exprimée en fonction du comportement des liaisons face aux étirements, inclinaisons, torsions et autres déformations mécaniques. La formulation de l'énergie potentielle est alors

$$\Phi_{\text{VFM}} = \sum_{ij} F_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (2-41)$$

où les  $F_{ij}$  sont les constantes de force [BRÜECH'82; SINHA'73].

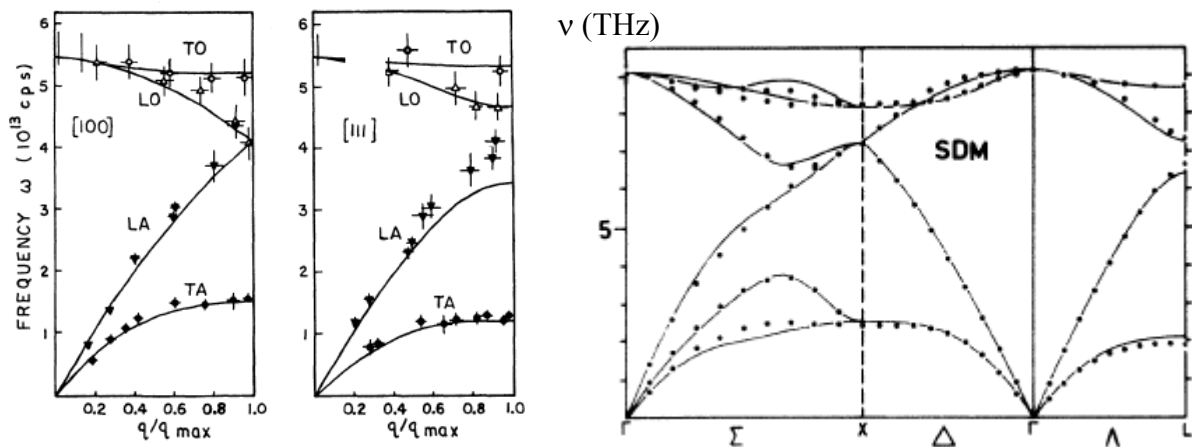


Figure 2-18. Dispersion des phonons dans le germanium obtenue par le SM (à gauche, [COCHRAN'59a]) et le SDM (à droite, [NELIN'74]).

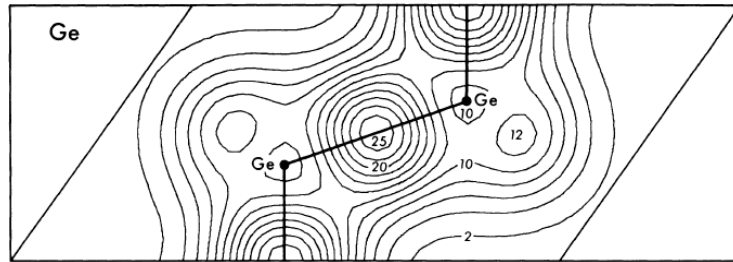


Figure 2-19. Coupe de la densité électronique calculée dans le germanium en  $e^2/v$  [CHELIKOWSKY'76]. Les liaisons Ge/Ge sont représentées en trait épais.

Une première application a été suggérée par Nusimovici pour le calcul de la dispersion des phonons dans les cristaux de type wurtzite [NUSIMOVICI'67]. Ce modèle inclut, outre les déformations mécaniques des liaisons, des interactions coulombiennes, ce qui impose l'utilisation de 16 paramètres adaptables. Le VFM a ensuite été appliqué tel quel au diamant par McMurry avec 6 paramètres adaptables [MCMURRY'67], et au silicium par Solbrig, en faisant intervenir 6 et 9 paramètres adaptables [SOLBRIG'70], puis par Tubino avec 6 paramètres [TUBINO'72]. Nelin a enfin calculé la dispersion des phonons pour le germanium à partir de 5 paramètres (Figure 2-20) [NELIN'74]. Dans tous les cas, les résultats concordent plutôt bien avec l'expérience.

Cette méthode, malgré son efficacité manifeste, reste peu populaire pour les cristaux de type diamant du fait de son nombre relativement élevé de paramètres, et, comme le fait remarquer Nelin, à cause de son manque de bases quantiques. Qui plus est, l'Adiabatic Bond Charge Model (qui sera abordé en détails dans la section E. ) permet d'obtenir une dispersion plus proche de la dispersion expérimentale en utilisant un nombre plus réduit de paramètres.

### ***C. Mise en œuvre d'un modèle simple: le modèle de Keating***

Bien qu'ayant été établi en premier, le modèle de Keating est quelquefois considéré comme une simplification du VFM [YU'05]. Sa simplicité conceptuelle, ainsi que sa facilité d'utilisation fait de ce modèle un outil très adapté pour une découverte des calculs de dispersion de phonons.

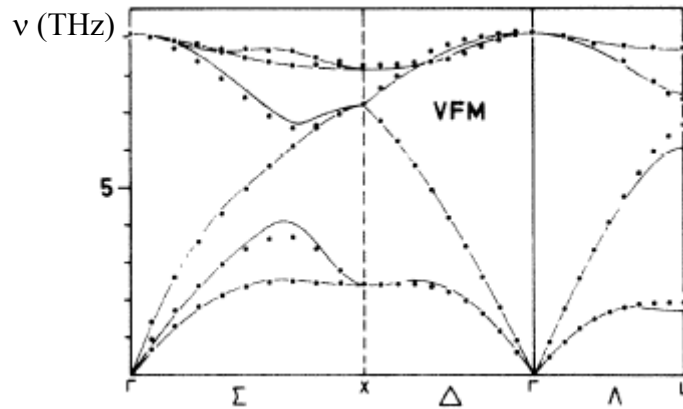


Figure 2-20. Dispersion des phonons dans le germanium obtenue par le VFM [NELIN'74].

Certains aspects de ce modèle sont également réutilisés dans des modèles plus élaborés tels que l'*adiabatic bond charge model* qui sera développé par la suite.

## 1. Modélisation des interactions

L'énergie potentielle  $V$  d'un cristal de type diamant doit être invariante si on applique au cristal une rotation ou une translation qui laisse sa géométrie invariante. Keating [KEATING'66] a donc recherché les formes que pouvait prendre cette énergie, laquelle doit dépendre de la position des ions. La condition d'invariance par translation implique que l'énergie potentielle ne dépend que des liaisons interatomiques  $\vec{r}_{ij}$ , tandis que la condition d'invariance par rotation impose que le potentiel dépend des produits scalaires entre les vecteurs liaison  $\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}$ .

L'objectif de Keating étant de lier les constantes d'élasticité et les fréquences de phonons à faible vecteur d'onde, il s'est limité à un modèle très simple ne comportant que deux paramètres adaptables. Dans ce cadre, l'énergie potentielle s'écrit [WEBER'77]

$$V = \sum_i \frac{\alpha_K}{2} \frac{(r_{0i}^2 - R_{0i}^2)^2}{R_{0i}^2} - \sum_{j>i} \frac{\beta_K}{2} \frac{(\vec{r}_{0i} \cdot \vec{r}_{0j} - \vec{R}_{0i} \cdot \vec{R}_{0j})^2}{4\vec{R}_{0i} \cdot \vec{R}_{0j}} \quad (2-42)$$

où  $\alpha_K$  et  $\beta_K$  sont les paramètres adaptables.

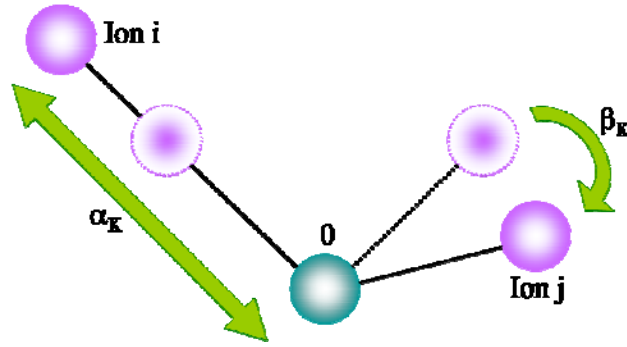


Figure 2-21. Modélisation des interactions dans le modèle de Keating.

Le premier terme  $V_{bs} = \sum_i \frac{\alpha_k}{2} \frac{(r_{0i}^2 - R_{0i}^2)^2}{R_{0i}^2}$  correspond à l'étirement d'une liaison (*bond stretching*) et le second terme  $V_{bb} = -\sum_{j>i} \frac{\beta_k}{2} \frac{(\vec{r}_{0i} \cdot \vec{r}_{0j} - \bar{R}_{0i} \cdot \bar{R}_{0j})^2}{4\bar{R}_{0i} \cdot \bar{R}_{0j}}$  à la variation d'angle entre deux liaisons (*bond bending*), le sommet de l'angle étant l'ion noté 0 (Figure 2-21).

Dans un cristal de type diamant, ayant donc la géométrie décrite sur la Figure 2-12, il y a 4 termes de bond-stretching et 6 termes de bond bending :

$$V = V_{BS01} + V_{BS02} + V_{BS03} + V_{BS04} + V_{BB12} + V_{BB13} + V_{BB14} + V_{BB23} + V_{BB24} + V_{BB34} \quad (2-43)$$

## 2. Matrices de constantes de force

Pour obtenir les matrices de constantes de force  $\Phi^{01}$ ,  $\Phi^{02}$ ,  $\Phi^{03}$  et  $\Phi^{04}$ , il faut dériver les termes concernant les interactions voulues, soit :

$$\begin{aligned} \Phi^{01} &= \Phi_{BS1}^{01} + \Phi_{BB12}^{01} + \Phi_{BB13}^{01} + \Phi_{BB14}^{01} \\ \Phi^{02} &= \Phi_{BS2}^{02} + \Phi_{BB12}^{02} + \Phi_{BB23}^{02} + \Phi_{BB24}^{02} \\ \Phi^{03} &= \Phi_{BS3}^{03} + \Phi_{BB13}^{03} + \Phi_{BB23}^{03} + \Phi_{BB34}^{03} \\ \Phi^{04} &= \Phi_{BS4}^{04} + \Phi_{BB14}^{04} + \Phi_{BB24}^{04} + \Phi_{BB34}^{04} \end{aligned} \quad (2-44)$$

Chaque matrice inclut ainsi une interaction de *bond stretching* et trois *bond bending*. Finalement, après avoir dérivé l'expression (2-42), les matrices s'écrivent

$$\begin{aligned}
 \Phi^{01} &= -\frac{4\alpha_K}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \\
 \Phi^{02} &= -\frac{4\alpha_K}{3} \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \Phi^{03} &= -\frac{4\alpha_K}{3} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \Phi^{04} &= -\frac{4\alpha_K}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{\beta_K}{2} \begin{pmatrix} -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{2-45}$$

Si l'on utilise un formalisme de Herman (Tableau 2-1) en ne considérant que les plus proches voisins on trouve

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{4\alpha_K}{3} + \frac{\beta_K}{2} \\
 \beta &= \frac{4\alpha_K}{3} - \frac{\beta_K}{2}
 \end{aligned} \tag{2-46}$$

La matrice dynamique s'en déduit facilement. Elle est de la forme

$$D = \begin{pmatrix} D^{00} & D^{01} \\ D^{10} & D^{11} \end{pmatrix} \tag{2-47}$$

$$\text{où } D^{11} = D^{00} \text{ et } D^{01} = [D^{10}]^\dagger = \frac{1}{M_{Si}} \sum_{i=1}^4 \Phi^{0i} e^{i\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{R}}_{0i}} .$$

### 3. Adaptation des paramètres

L'expression (2-42) peut être formulée en fonction des déplacements des ions, puis un développement limité au premier ordre donne l'équation (9) de [KEATING'66]. Il suffit ensuite d'utiliser (2-15) et d'introduire les composantes de la déformation (2-13) dans cette équation.

Grâce à la condition d'équilibre du cristal  $\frac{\partial U}{\partial u'} = \frac{\partial U}{\partial v'} = \frac{\partial U}{\partial w'} = 0$ , on détermine une expression de  $u'$ ,  $v'$  et  $w'$  conduisant à une expression pour l'énergie

$$U = \frac{1}{2}C_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + C_{12}(e_{yy}e_{zz} + e_{xx}e_{zz} + e_{yy}e_{xx}) + \frac{1}{2}C_{44}(e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) \quad (2-48)$$

avec  $C_{11} = \frac{16\alpha_K + 9\beta_K}{3a}$ ;  $C_{12} = \frac{16\alpha_K - 3\beta_K}{3a}$ ;  $C_{44} = \frac{64\alpha_K\beta_K}{a(16\alpha_K + 3\beta_K)}$ .  $a$  est le paramètre de maille défini sur la Figure 2-12. Les paramètres adaptables  $\alpha_K$  et  $\beta_K$  peuvent donc être exprimés à partir des constantes d'élasticité  $C_{11}$  et  $C_{12}$  mesurées

avec  $C_{11}$  et  $C_{12}$  mesurées

$$\begin{cases} \alpha_K = a \frac{C_{11} + 3C_{12}}{64} \\ \beta_K = a \frac{C_{11} + C_{12}}{12} \end{cases} \quad (2-49)$$

A noter que réinjecter l'expression (2-49) dans celle de  $C_{44}$  permet démontrer la relation

$$\frac{2C_{44}(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 3C_{12})} = 1$$

qui est assez bien vérifiée expérimentalement.

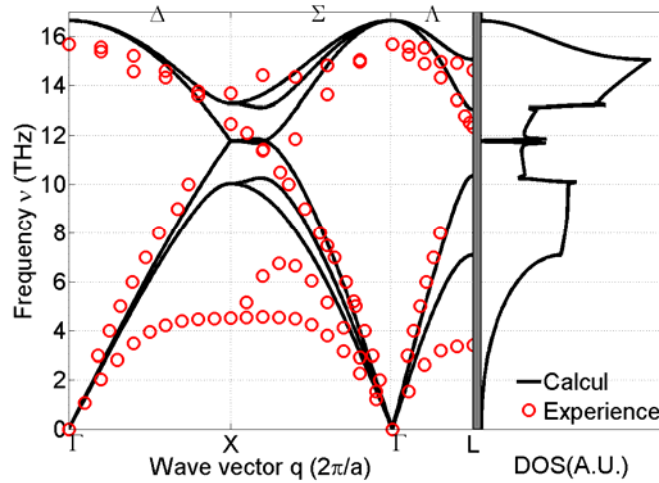


Figure 2-22. A gauche, dispersion des phonons obtenue par le modèle de Keating et valeurs expérimentales de la référence [KULDA'94]. A droite, densité d'états obtenue à partir du modèle de Keating.

#### **4. Relation de dispersion obtenue par le modèle de Keating**

Le modèle de Keating donne la même dispersion de phonons que le FCM, dont il reprend la formulation (Figure 2-22). Les grandes tendances de la dispersion expérimentale sont globalement reproduites, mais la courbe calculée est encore loin d'être satisfaisante.

L'échec le plus frappant du modèle de Keating est son incapacité à reproduire l'aplatissement de la branche TA. La densité d'états calculée à l'aide de la méthode explicitée dans [SEE'03a] est également loin de la DOS expérimentale (Figure 2-1).

Les mouvements des ions 0 et 1 au point X sont tracés sur la Figure 2-23. L'introduction d'ondes de Bloch (2-6) impose des variations temporelles sinusoïdales. Dans les cas des branches optiques, les deux ions vibrent bien en opposition de phase, alors que dans celui des branches acoustiques ils vibrent en phase. Les ions vibrent spatialement selon des directions préférentielles. Le modèle de Keating permet également, si on lui ajoute des interactions coulombiennes similaires à celles modélisées dans le RIM, d'obtenir des dispersions de phonons dans les cristaux ioniques. Un tel modèle de Keating étendu a été appliqué aux cristaux de type zinc-blende [MARTIN'70], et aux cristaux de type chalcopyrite [NOOLANDI'74]. Le but (atteint) de ces deux calculs était de retrouver les propriétés d'élasticité des cristaux.

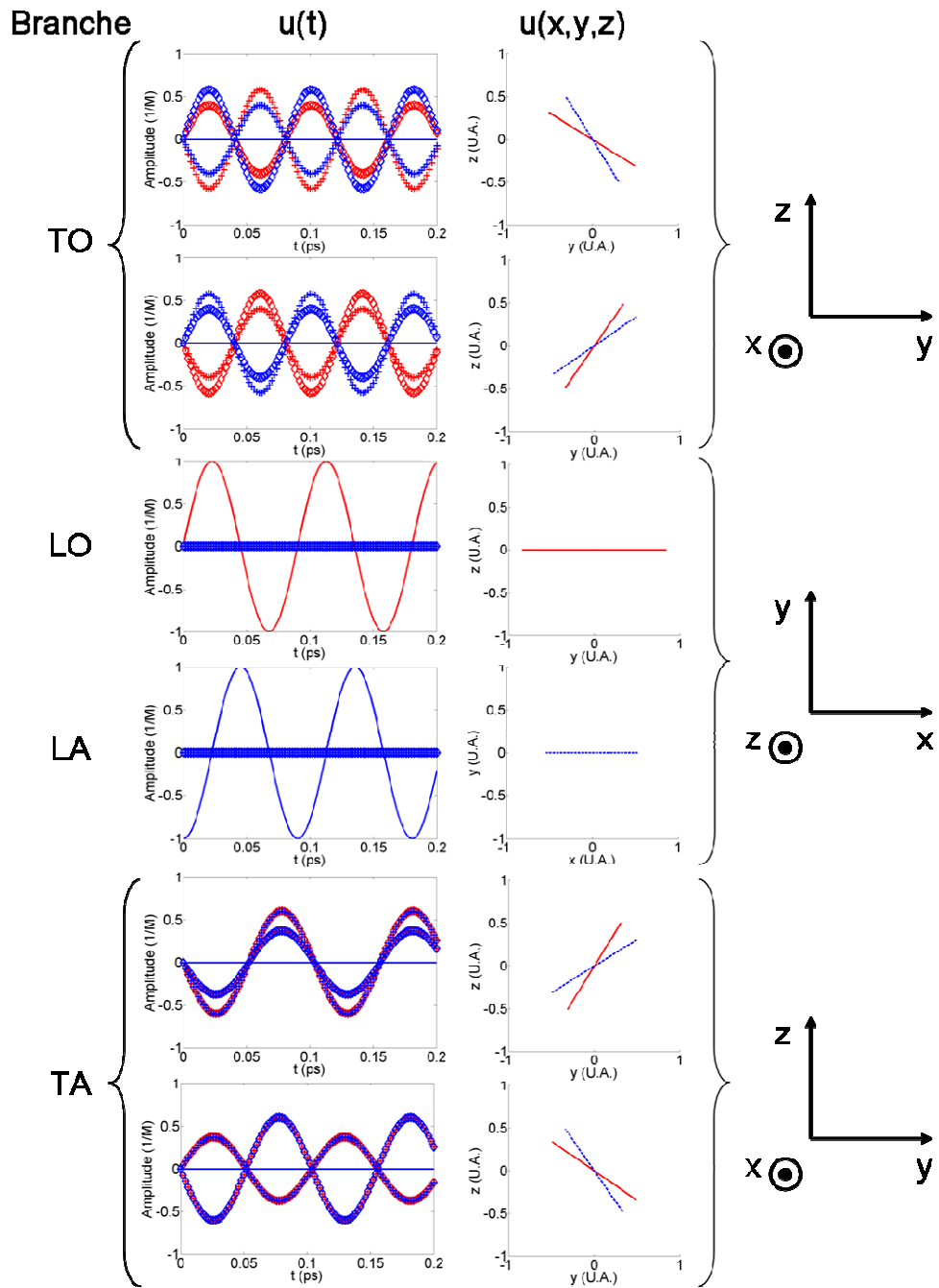


Figure 2-23. Amplitude de la vibration, obtenue en utilisant le modèle de Keating, des ions 0 (en rouge) et 1 (en bleu) au point  $X$ . Les mouvements selon  $x$  sont en traits pleins, les mouvements selon  $y$  sont représentés par des croix et selon  $z$  par des losanges.



### D. Le Bond Charge Model (BCM)

Comme l'a fait remarquer Phillips [PHILLIPS'68], les électrons de valence ne sont pas seulement localisés sur les ions, mais aussi en partie sur les liaisons interatomiques. Il a également proposé de représenter ce phénomène par des *bond charges* (BC), c'est-à-dire des charges ponctuelles situées au milieu des liaisons (Figure 2-24).

Les BC portent chacune une charge d'amplitude  $Z_B e$ . Chaque ion participant à la liaison apporte la moitié de cette charge, soit  $\frac{Z_B e}{2}$ , et participe à quatre liaisons. Ainsi, chaque ion porte une charge de  $Z e = -2Z_B e$ .

Martin a eu l'idée d'utiliser les BC, telles que définies par Phillips, pour calculer la dispersion des phonons dans le silicium [MARTIN'68a; b; '69; SHAM'74; SINHA'73]. Il a d'abord appliqué la théorie microscopique développée par Pick, Cohen et lui-même [PICK'70] avant de la simplifier en remplaçant toutes les interactions non coulombiennes par un potentiel central.

La prise en compte de charges positives et négatives impose de considérer les potentiels coulombiens au sein de cristal. En conséquence, un modèle semblable au *rigid ion model* doit être mis en place.

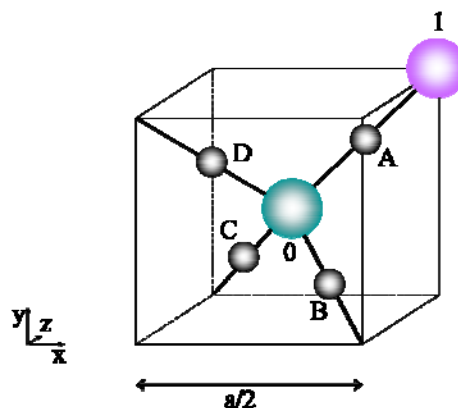


Figure 2-24. Maille élémentaire d'un cristal avec les BC

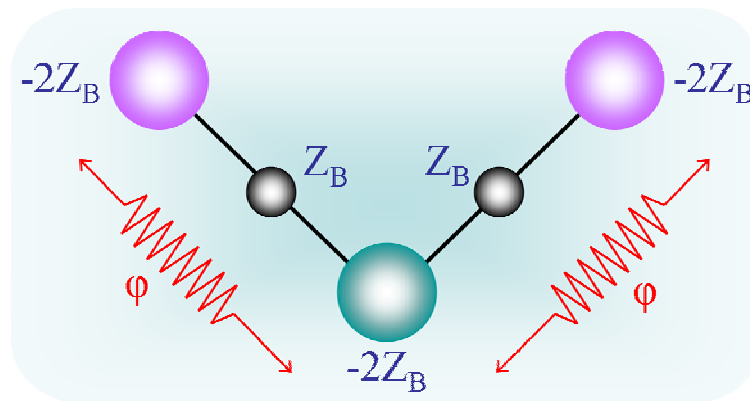


Figure 2-25. Interactions prises en compte dans le BCM

## 1. Modélisation des interactions

Dans le cadre du *bond charge model*, on considère un potentiel central entre les ions et un potentiel coulombien ion/ion, ion/BC et BC/BC (Figure 2-25). La matrice dynamique se décompose en deux parties :  $D = R + C_R$ , où  $R$  est la matrice non coulombienne et  $C_R$  la matrice coulombienne. Les positions des BC sont rigidement fixées au milieu des liaisons : le déplacement des BC peut être déduit de celui des ions. Par exemple, la BC A située entre l'ion 0 (de déplacement  $\bar{u}_0$ ) et l'ion 1 (de déplacement  $\bar{u}_1$ ) se déplacera de  $\bar{u}_A = \frac{\bar{u}_0 + \bar{u}_1}{2}$ . Ainsi, lors de la construction de la matrice dynamique, la sous-matrice relative aux interactions entre l'ion 0 et l'ion 1 contiendra, en plus des interactions ion/ion (coulombiennes et non coulombiennes), les interactions ion/BC et BC/BC (toutes deux purement coulombiennes).

Comme dans le cadre du *rigid ion model*, l'intensité des forces centrales  $\phi$  est adaptée, ainsi que le nombre de charges placées sur la liaison  $Z_B$ , lequel n'est pas nécessairement entier. Le coefficient  $\phi'$  est déterminé par une condition d'équilibre analogue à (2-37). Martin ayant montré que l'influence des seconds plus proches voisins et suivants était négligeable, les interactions non coulombiennes sont limitées aux interactions entre plus proches voisins et les constantes de force sont écrites sous la forme de matrices de Herman réduites aux plus proches voisins (2-27). Les interactions coulombiennes sont traitées avec la transformation

d'Ewald, mais nécessitent une petite adaptation due au fait que les BC ne sont pas placées sur des sites cristallographiques.

## 2. Matrice dynamique

### a) Condition d'équilibre

L'énergie totale par atome est la somme de l'énergie due au potentiel non coulombien et de l'énergie de Madelung (2-35) :

$$E(\mathbf{r}) = 2\varphi - \frac{2\alpha_M (Z_B e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (2-50)$$

La constante de Madelung  $\alpha_M$  a été évaluée numériquement par Martin à 4,453 [MARTIN'69]. La condition d'équilibre (2-37) devient donc

$$\varphi' = -\frac{\alpha_M (Z_B e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0^2} \quad (2-51)$$

### b) Matrice coulombienne

Les BC n'étant pas placées sur des sites cristallographiques, on ne peut pas écrire la matrice dynamique coulombienne directement sous la forme (2-31). Pour garder ce type d'expression, Martin a introduit une fonction  $F$  telle que

$$[C_R]_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \left[ F_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) - \delta_{kk'} \sum_{k''} F_{\alpha\beta}^{kk''}(\vec{0}) \right], \text{ soit de manière plus explicite}$$

$$\begin{cases} [C_R]_{\alpha\beta}^{00}(\vec{q}) = \frac{1}{M} \left[ F_{\alpha\beta}^{00}(\vec{q}) - F_{\alpha\beta}^{00}(\vec{0}) - F_{\alpha\beta}^{01}(\vec{0}) \right] \\ [C_R]_{\alpha\beta}^{01}(\vec{q}) = \frac{1}{M} F_{\alpha\beta}^{01}(\vec{q}) \end{cases} \quad (2-52)$$

Cette fonction peut être développée sous la forme

$$F_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{i,j} W_i W_j Z_i Z_j \left[ e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_{ik} - \vec{R}_{jk'})} G_{\alpha\beta}^{jk',ik}(\vec{q}) - (1 - \delta_{kk'}) (1 - \delta_{i5}) e^{2i\vec{q}\cdot\vec{R}_{ik}} G_{\alpha\beta}^{jk,ik}(\vec{0}) \right] \quad (2-53)$$

où la fonction  $G$  est celle définie par (2-32) et peut être calculée par la transformation d'Ewald. Les indices  $i$  et  $j$  correspondent aux lettres A, B, C, D, et E sur la Figure 2-26. Le Tableau 2-4 donne les valeurs de  $W$  et  $Z$  pour les différentes valeurs de  $i$  et explicite les vecteurs pour  $k=0$  et  $k'=1$ .

### 3. Adaptation des paramètres

Martin a montré qu'au point  $\Gamma$  les interactions coulombiennes n'intervenaient pas. La fréquence optique au point  $\Gamma$  ne dépend donc que des interactions non coulombiennes et s'écrit  $\omega_0 = \sqrt{\frac{8\alpha}{M}}$  où  $\alpha = \frac{1}{3} \left[ \varphi''(r_0) + 2 \frac{\varphi'(r_0)}{r_0} \right]$ . La constante  $\varphi'(r_0)$  est obtenue par la condition d'équilibre (2-51).

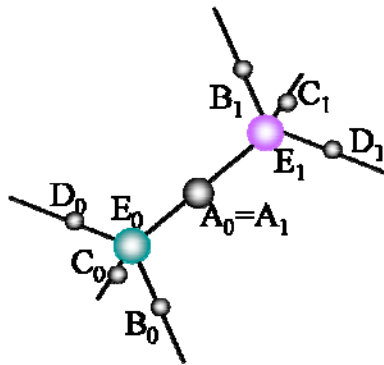


Figure 2-26. Numérotation des BC

$i$	A	B	C	D	E
$W_i$	1/2	1/2	1/2	1/2	1
$Z_i$	$Z_B$	$Z_B$	$Z_B$	$Z_B$	$Z$
$\vec{R}_{0i}$	$\frac{1}{2}\vec{R}_1$	$\frac{1}{2}\vec{R}_2$	$\frac{1}{2}\vec{R}_3$	$\frac{1}{2}\vec{R}_4$	$\vec{0}$
$\vec{R}_{1i}$	$-\frac{1}{2}\vec{R}_1$	$-\frac{1}{2}\vec{R}_2$	$-\frac{1}{2}\vec{R}_3$	$-\frac{1}{2}\vec{R}_4$	$\vec{0}$

Tableau 2-4. Coefficients, charges et positions des éléments du BCM pour l'équation (2-53).

Un calcul par la transformation d'Ewald permet également de montrer que  $\omega_{TA} = \sqrt{\frac{12,58 (Z_B e)^2}{Mv 4\pi\epsilon_0\epsilon_r}}$ . On peut donc obtenir les paramètres à adapter  $\varphi''(r_0)$  et  $Z_B$  en résolvant le système

$$\begin{cases} M\omega_0^2 = \frac{8}{3} \left[ \varphi''(r_0) - \frac{2\alpha_M e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0^3} Z_B^2 \right] \\ M\omega_{TA}^2 = \frac{12,58 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r v} Z_B^2 \end{cases} \quad (2-54)$$

La valeur de  $Z_B$  est légèrement plus élevée que celle prévue par Phillips (-2.5 au lieu de -2) : cette différence compense l'influence des seconds plus proches voisins qui a été négligée.

Martin a calculé l'expression des fréquences aux points remarquables, ce qui permet de mettre en place d'autres systèmes d'équations pour adapter les deux paramètres sur d'autres points.

#### 4. Relation de dispersion obtenue par le BCM

Avec ce modèle, la somme des fréquences à un vecteur d'onde donné est constante à 3% près, ce qui, d'après Rosenstock [ROSENSTOCK'63], est signe que les forces électrostatiques sont prédominantes dans le cristal.

Les courbes obtenues (Figure 2-27) sont encore loin des valeurs expérimentales (10% d'erreur environ). Comme pour le modèle de Keating, l'aplatissement de la branche TA n'est pas rendu.

Quelques années après Martin, Weber s'est penché sur le BCM et a montré que cet aplatissement peut être obtenu en autorisant le mouvement des BC [WEBER'74]. Le BCM est donc encore insuffisant pour décrire la physique du système.

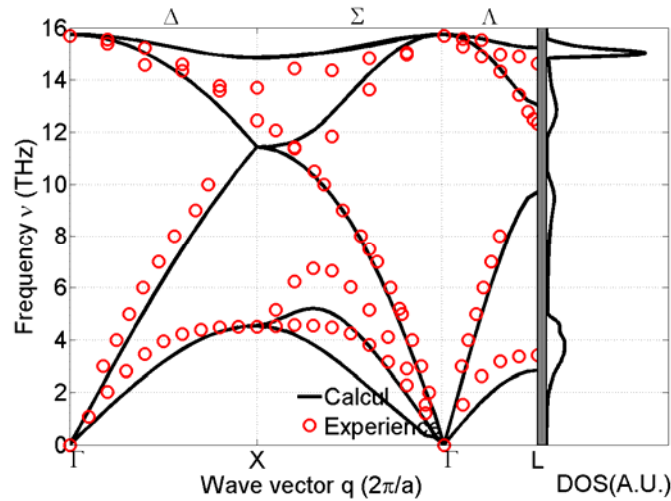


Figure 2-27. A gauche, dispersion des phonons obtenue par le BCM et valeurs expérimentales de la référence [KULDA'94]. A droite, densité d'états obtenue à partir du BCM.

### ***E. L'Adiabatic Bond Charge Model (ABCM)***

Weber a démontré que l'échec du BCM était dû aux positions des BC rigidement fixées au milieu des liaisons. Il a donc proposé de permettre aux BC de bouger autour de cette position d'équilibre, ce qui implique de changer le choix des interactions. En effet, si les interactions restent les mêmes, les BC ne sont soumises qu'à des interactions coulombiennes ; dans ce cas, si on rapproche une charge d'un ion, la BC est attirée par l'ion. Il faut donc ajouter des forces qui permettront la stabilité du système, et par là même d'améliorer la modélisation de la liaison covalente.

Nelin [NELIN'74], Johnson et Moore [JOHNSON'74a; JOHNSON'74b] puis Weber [WEBER'74; '77] ont chacun proposé des modèles permettant aux BC de se mouvoir ; dans tous les cas, l'approximation adiabatique a été utilisée de la même manière que dans le *Shell Model* (2-40) pour éviter de tenir compte d'un nombre de déplacements trop important.

Johnson et Moore n'ont utilisé que des interactions coulombiennes [JOHNSON'74a; JOHNSON'74b]. Le résultat n'est pas meilleur que celui de Martin avec le BCM : la liaison covalente ne peut donc pas être modélisée par des interactions coulombiennes seules.

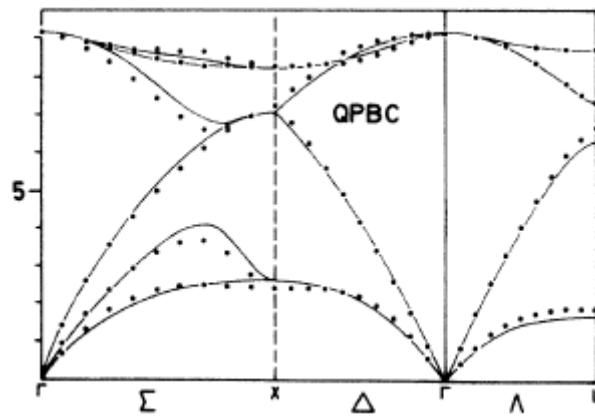


Figure 2-28. Dispersion des phonons dans le germanium obtenue par le QPBCM [NELIN'74].

Par ailleurs, Nelin [NELIN'74] a introduit le *Quasi-Particle Bond Charge Model* (QPBCM) dans lequel toutes les interactions non coulombiennes ont lieu entre les ions et les BC. Son résultat (Figure 2-28) se rapproche de celui obtenu par le VFM, mais l'aplatissement de la branche TA n'est pas encore parfait. De plus, l'omission d'interactions non coulombiennes ion/ion éloigne le QPBCM du BCM, qui est lui-même dérivé d'un modèle plus physique inspiré par la théorie microscopique de Pick, Cohen et Martin [PICK'70].

L'*Adiabatic Bond Charge Model* (ABCM) de Weber est le modèle qui donne le meilleur résultat et dont l'interprétation est la plus aisée [WEBER'77]. Basé sur le BCM de Martin, il reprend les éléments significatifs du *Force Constant Model*, du *Shell Model* et du modèle de Keating. L'utilisation des *bond charges* impose la prise en compte d'interactions coulombiennes. Les BC sont libres de se mouvoir et leur position d'équilibre est située au milieu de la liaison interatomique. Leur mouvement est adiabatique, comme dans le cas du *Shell Model*, ce qui conduit à écrire la matrice dynamique sous la forme (2-40)

$$D = (R + C_R) - (T + C_T)(S + C_S)^{-1}(T' + C_T') \quad (2-55)$$

où  $R$  et  $C_R$  contiennent les interactions respectivement non coulombiennes et coulombiennes ion/ion,  $T$  et  $C_T$  les interactions entre les ions/BC,  $S$  et  $C_S$  les interactions BC/BC. La maille élémentaire contenant 2 ions et 4 BC (Figure 2-24), les matrices  $R$  et  $C_R$

sont de dimensions  $6 \times 6$ , les matrices  $T$  et  $C_T$  sont de dimension  $6 \times 12$ ,  $S$  et  $C_S$  sont de dimension  $12 \times 12$ .

## 1. Modélisation des interactions

L'ABCM utilise quatre types d'interactions (Figure 2-29) :

- des interactions coulombiennes (charge d'une BC :  $Z_B$ )
- un ressort ion/ion (potentiel central  $\varphi_{ii}$ )
- un ressort ion/BC (potentiel central  $\varphi_{iBC}$ )
- une interaction type *bond-bending* identique à celle du modèle de Keating (paramètre  $\beta_K$ )

Les deux premiers types d'interactions sont directement issues du BCM. Le problème de réécriture de la matrice dynamique coulombienne (2-52) n'existe plus car, grâce au mouvement des BC, les interactions ion/BC et BC/BC sont calculées directement par la transformation d'Ewald et exprimées dans les matrices  $C_T$  et  $C_S$ . La matrice de constantes de force due au ressort ion/ion s'utilise dans  $R$  de la même manière que celle du FCM (Tableau 2-1).

Pour assurer la stabilité du système, c'est-à-dire pour compenser l'attraction exercée par les ions sur les BC, un ressort est ajouté entre les ions et les BC. Ce ressort apparaîtra dans  $T$  et  $S$ . Enfin, conformément à la démonstration de Weber [WEBER'74], une interaction type *bond-bending* est ajoutée au système. La prise en compte de cette interaction permet d'assurer l'aplatissement de la branche TA en bord de zone. Cette dernière interaction intervient dans les matrices  $T$  et  $S$ .

## 2. Matrice dynamique

L'ABCM impose l'utilisation d'une condition d'équilibre identique à (2-51) :

$$\varphi' = -\frac{\alpha_M (Z_B e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0^2} \quad (2-56)$$



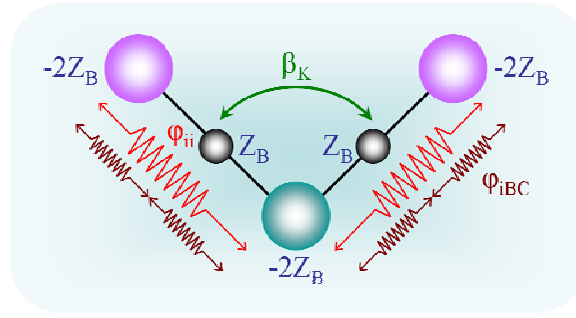


Figure 2-29. Interactions prises en compte dans l'ABCM

Les matrices coulombiennes s'obtiennent directement à partir des transformations d'Ewald

$$\begin{cases} [C_R]_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = \frac{4(Z_B e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \delta_{kk'} \sum_{k''} \frac{4\pi}{3V} \delta_{\alpha\beta} - Q_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) \right] \\ [C_T]_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = -\frac{2(Z_B e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \delta_{kk'} \sum_{k''} \frac{4\pi}{3V} \delta_{\alpha\beta} - Q_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) \right] \\ [C_S]_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = \frac{(Z_B e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \delta_{kk'} \sum_{k''} \frac{4\pi}{3V} \delta_{\alpha\beta} - Q_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) \right] \end{cases} \quad (2-57)$$

où la fonction  $Q(\vec{q})$  est donnée par (2-33).

Les matrices non coulombiennes s'expriment à partir des constantes de force. Ces dernières sont représentées de manière analogue aux matrices d'Herman. Il est aisé de vérifier que le réseau des BC a les mêmes symétries que les liaisons entre seconds plus proches voisins du silicium : il suffit d'écrire, avec les notations de la Figure 2-12 et de la Figure 2-24,  $\vec{R}_{AD} = \vec{R}_{A0} + \vec{R}_{0D} = \frac{1}{2}(\vec{R}_{10} + \vec{R}_{04}) = \frac{1}{2}\vec{R}_{14}$ . Les matrices de constantes de force pour les interactions entre BC seront donc de la forme donnée dans le Tableau 2-3 avec les correspondances données dans le Tableau 2-5. De même, les matrices de constantes de force ion/BC sont de la forme des matrices de constantes de force entre plus proches voisins (Tableau 2-1). Les constantes de force sont donc

$$\Phi^{01} = \begin{pmatrix} \alpha' & \beta' & \beta' \\ \beta' & \alpha' & \beta' \\ \beta' & \beta' & \alpha' \end{pmatrix}; \Phi^{0A} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}; \Phi^{AD} = \begin{pmatrix} \mu & \nu & \delta \\ \nu & \mu & \delta \\ -\delta & -\delta & \lambda \end{pmatrix} \quad (2-58)$$

avec

$$\begin{cases} \alpha' = \frac{1}{3} \varphi_{ii}'' + \frac{2}{3} \frac{\varphi_{ii}'}{r_0} \\ \beta' = \frac{1}{3} \varphi_{ii}'' - \frac{1}{3} \frac{\varphi_{ii}'}{r_0} \end{cases}, \begin{cases} \alpha = \frac{1}{3} \varphi_{iBC}'' + \frac{\beta_K}{2} \\ \beta = \frac{1}{3} \varphi_{iBC}'' - \frac{\beta_K}{2} \end{cases}, \begin{cases} \mu = \nu = \delta = \frac{\beta_K}{4} \\ \lambda = -\frac{\beta_K}{4} \end{cases} \quad (2-59)$$

Les autres matrices se déduisent de (2-58) à l'aide du Tableau 2-1 et du Tableau 2-3. Il faut aussi tenir compte de la condition d'invariance par translation (2-4) qui devient ici

$$\begin{aligned} \Phi^{00} &= -(\Phi^{01} + \Phi^{02} + \Phi^{03} + \Phi^{04} + \Phi^{0A} + \Phi^{0B} + \Phi^{0C} + \Phi^{0D}) \\ \Phi^{AA} &= -(\Phi^{AA} + \Phi^{AB} + \Phi^{AC} + \Phi^{AD} + \Phi^{A1} + \Phi^{A2} + \Phi^{A3} + \Phi^{A4}) \end{aligned} \quad (2-60)$$

### 3. Relation de dispersion obtenue par l'ABCM

La relation de dispersion obtenue par l'ABCM avec les paramètres de Weber [WEBER'77] et la DOS correspondante sont représentées sur la Figure 2-30. La concordance du calcul et de l'expérience est excellente.

L'ABCM a été exploité par Weber pour calculer la dispersion des phonons dans le silicium, le germanium, le diamant et l'étain. Dans le cas du diamant, il a fallu ajouter un paramètre modifiant le bond-bending car la branche TA ne s'aplatit pas. L'ABCM a aussi été utilisé par Rustagi et Weber pour le GaAs, le GaSb, l'InSb et le GaP [RUSTAGI'76]; le modèle doit ici aussi subir une modification pour rendre compte de l'hétéropolarité de ces cristaux.

AB	AC	AD	BC	BD	CD
0/7	0/6	0/5	0/11	0/12	0/13

Tableau 2-5 : Correspondances entre les matrices de constantes de force BC/BC et les matrices de seconds plus proches voisins ion/ion.

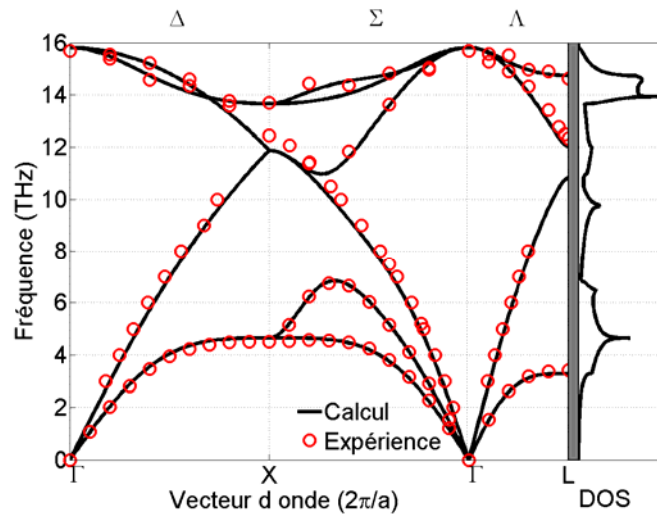


Figure 2-30. A gauche, dispersion des phonons obtenue par l'ABCM et valeurs expérimentales de la référence [KULDA'94]. A droite, densité d'états obtenue à partir de l'ABCM.

Cette dernière version de l'ABCM a permis à Rajput et Browne d'obtenir la dispersion des phonons de cristaux II-VI [RAJPUT'96], puis à Tütüncü et Srinivastava d'effectuer les mêmes calculs pour une surface de GaAs [TÜTÜNCÜ'96a], d'InP [TÜTÜNCÜ'96b] puis le GaN, l'AlN et le BN [TÜTÜNCÜ'00]. Dans tous les cas, le résultat du calcul concorde très bien avec l'expérience. C'est donc ce modèle qui sera utilisé et adapté pour calculer les modes de phonons dans les nanocristaux de silicium.

#### 4. Complément : isotropie de la vitesse du son

La relation de dispersion des phonons dans un matériau permet d'obtenir facilement la vitesse du son dans ce matériau : il s'agit de la dérivée à l'origine de la branche acoustique [COHEN-TANNOUDJI'73]. La vitesse du son dans un cristal massif est généralement considérée comme isotrope : cette approximation est-elle légitime ?

Grâce à l'ABCM on peut calculer les fréquences acoustiques des phonons dans toutes les directions pour de très faibles valeurs du vecteur d'onde. Ceci permet de calculer les dérivées et de comparer les vitesses obtenues aux vitesses utilisées généralement, à savoir  $9 \cdot 10^3$  m/s pour la branche longitudinale et  $5,5 \cdot 10^3$  m/s pour la branche transverse [DOLLFUS'99; LANDOLT-BÖRNSTEIN'82].

Le vecteur d'onde a sa direction définie par ses coordonnées sphériques (Figure 2-31), son amplitude étant fixée à  $\frac{1}{100} \frac{2\pi}{a}$ . Pour des raisons de symétrie, seule  $\frac{1}{4}$  de la zone de Brillouin est étudiée. Sur la Figure 2-32 sont représentées les erreurs absolues sur la vitesse du son et les vitesses calculées dans deux plans significatifs sont données sur la Figure 2-33.

L'erreur maximale commise avec les vitesses isotropes définies ici est de 16,6 % pour la première branche transverse, dans la direction  $\phi = \pi/2$  et  $\theta = \pi/4$ . L'approximation isotrope avec ces valeurs ne peut donc être considérée comme raisonnable que si la marge d'erreur tolérée est grande. Les moyennes des valeurs calculées sont  $8,7 \cdot 10^3$  m/s pour la branche longitudinale et  $5,4 \cdot 10^3$  m/s pour les branches transverses.

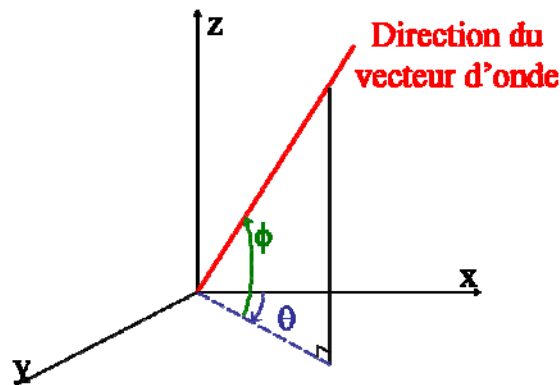


Figure 2-31. Définition de la direction du vecteur d'onde (en rouge) à l'aide des coordonnées sphériques.

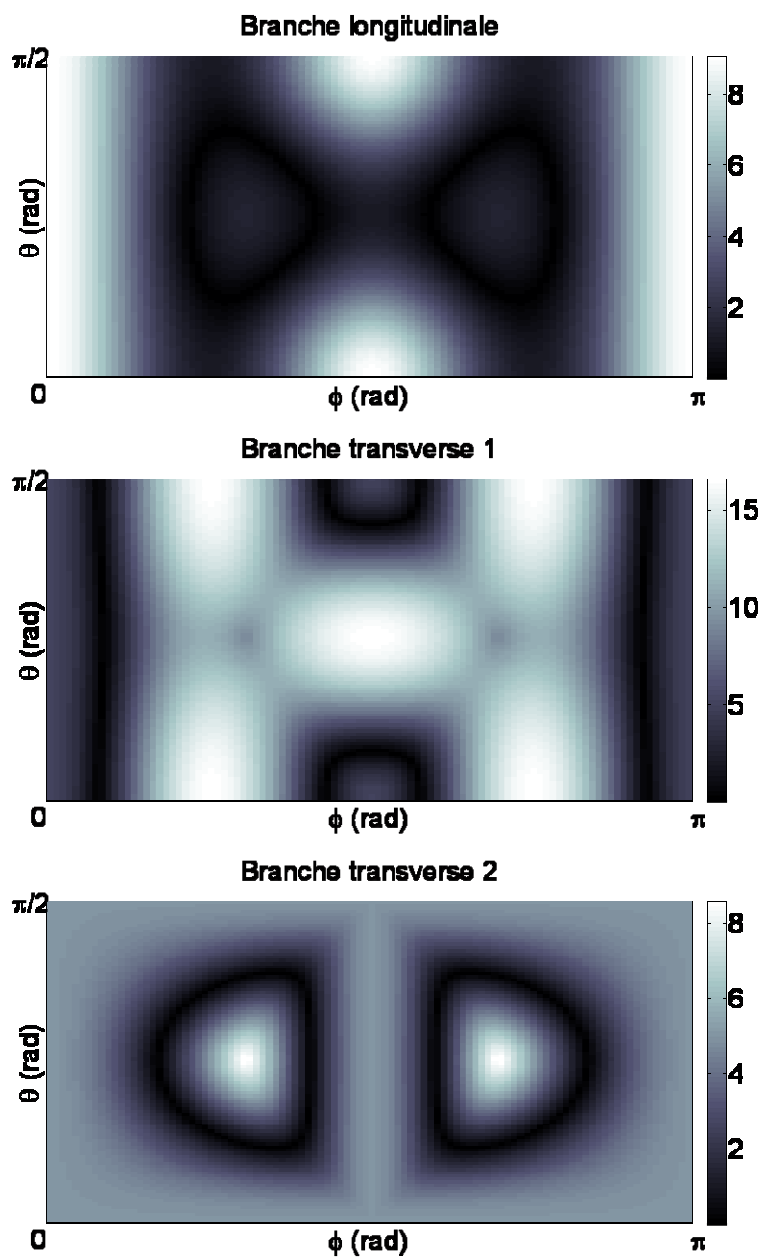


Figure 2-32. Erreur (%) commise sur la vitesse du son en prenant les valeurs isotropes, pour les trois branches acoustiques.

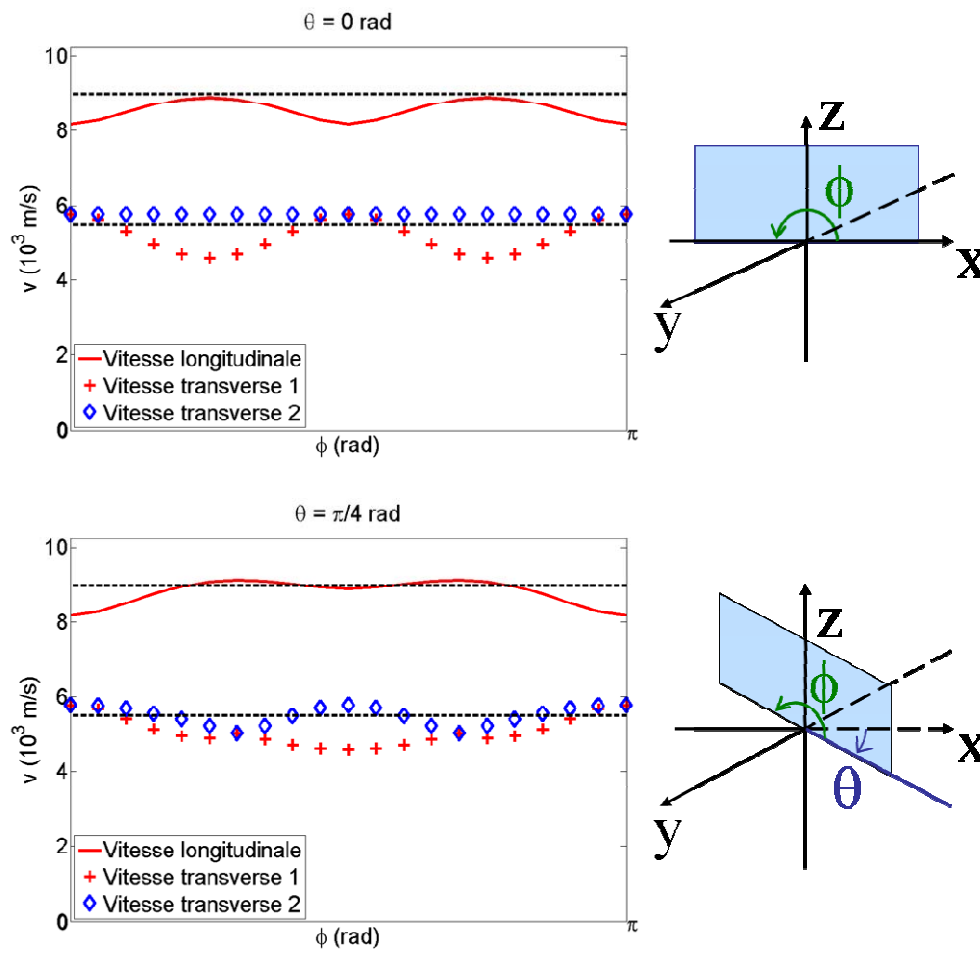


Figure 2-33. Vitesses du son calculées (couleur) et isotrope (tirets noirs), en fonction de l'angle  $\phi$  pour deux valeurs fixées de  $\theta$ . Les demi-plans dans lesquels les directions sont considérées sont représentés en bleu sur la droite.

## **IV. CALCUL DE LA DISPERSION DES PHONONS DANS LES NANOCRISTAUX DE SILICIUM**

L'ABCM permet d'obtenir une dispersion des phonons dans le silicium massif très proche de la dispersion expérimentale. Ce modèle a donc été utilisé pour calculer la dispersion des phonons dans les nanocristaux de silicium. La géométrie des nanocristaux en question sera présentée dans la partie A.

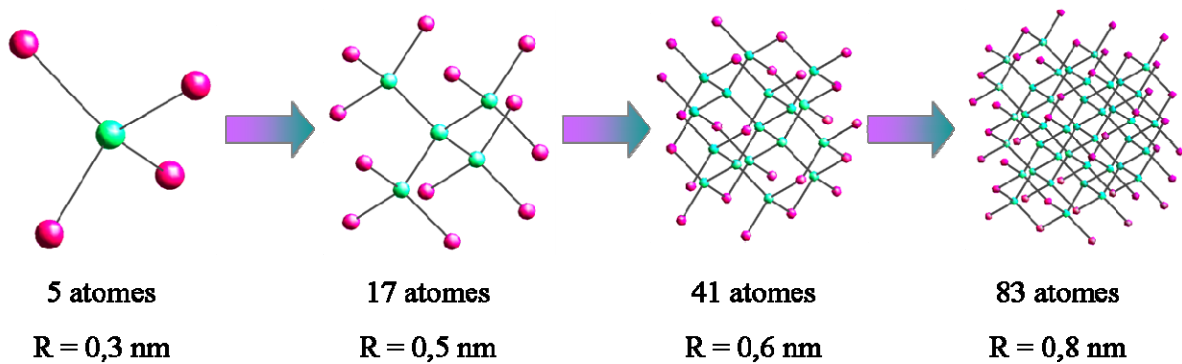
L'application d'un modèle initialement développé pour le cristal massif à un cristal de dimensions nanométriques n'est pas immédiate. La partie B résume ces difficultés : la théorie classique du cristal harmonique doit être revue, ainsi que la construction de la matrice dynamique. L'adaptation du modèle de Keating aux nanocristaux permettra de valider cette construction.

La partie C, enfin, montrera les difficultés spécialement liées à l'application de l'ABCM aux nanocristaux. Les interactions coulombiennes, en particulier la constante de Madelung, nécessitent un traitement soigneusement revu.

### ***A. Géométrie des nanocristaux de silicium***

Dans toute la suite, nous nous limiterons au cas du silicium. Le nombre d'atomes dans un nanocristal est noté  $N_{\text{dot}}$ , son rayon  $R_{\text{dot}}$ . Les déplacements des atomes seront notés  $\vec{U}$  pour les différencier des déplacements des ions dans les cristaux massifs  $\vec{u}$ .

Les nanocristaux de silicium étudiés sont identiques à ceux étudiés par la méthode des liaisons fortes dans [SEE'03a]. Ils sont créés par récurrence : on considère d'abord un atome et ses quatre plus proches voisins, puis les quatre plus proches voisins de ses plus proches voisins... A chaque étape, un nanocristal est créé (Figure 2-34). La référence [SEE'03a] considère des nanocristaux dont les liaisons pendantes sont passivées par des atomes d'hydrogène. Ces atomes ne sont pas conservés ici car la détermination des propriétés vibratoires des atomes ne nécessitent pas la neutralité électrique du nanocristal.



*Figure 2-34. Construction des nanocristaux par récurrence. Les atomes du bord du nanocristal, qui sont ajoutés à chaque étape, sont en rouge.*

Les nanocristaux créés ne sont pas sphériques. Néanmoins il peut être utile de les identifier au moyen d'un « rayon », par exemple pour comparer les résultats calculés avec des données expérimentales, qui considèrent généralement des nanocristaux sphériques caractérisés par leurs rayons. Comme défini dans [SEE'03a], le rayon considéré pour nos nanocristaux est le rayon de la sphère de volume égal à celui du nanocristal.

De la même manière que lors du passage du graphène au nanotube de carbone la longueur de la liaison est augmentée, lors du passage du silicium massif au nanocristal les liaisons devraient être modifiées. En particulier, la relaxation de la surface du nanocristal devrait être considérée. Bien que Tütüncü et Srivastava aient démontré que lorsque la relaxation de surface est prise en compte, certaines fréquences du nanocristal sont très légèrement modifiées et d'autres apparaissent [TÜTÜNCÜ'96a; b], ces effets ont ici été considérés comme négligeables, comme dans des travaux précédents [FU'99; ZI'96]. Les atomes de silicium sont ainsi placés sur les sites cristallographiques du silicium massif.

Enfin, les nanocristaux doivent être enrobés de silice. On peut se demander quel est le comportement vibratoire des atomes situés à l'interface silicium/silice et dans quelle mesure la silice va influencer le mouvement des atomes de silicium. Devant le manque de données sur le sujet, nous avons choisi de ne pas modéliser la silice et de traiter deux conditions extrêmes pour le comportement des atomes du bord du nanocristal (en rouge sur la Figure 2-34).



- Conditions aux limites libres : les atomes du bord du nanocristal sont complètement libres de leurs mouvements.
- Conditions aux limites fixes : les positions des atomes du bord du nanocristal sont rigidement fixées à leur position d'équilibre.

## *B. Les phonons dans un point quantique*

### **1. Adaptation de la théorie classique du cristal harmonique**

La théorie classique du cristal harmonique a été développée pour des cristaux massifs comportant des symétries par translation, c'est-à-dire une maille élémentaire se répétant indéfiniment. Pour un nanocristal comportant un grand nombre d'atomes, il suffit théoriquement d'appliquer les conditions aux limites périodiques (2-12). Mais pour un nanocristal comportant un faible nombre d'atomes, cette approximation n'est plus suffisante, en particulier à cause de la surface dont l'effet n'est plus négligeable. Il faut donc revoir la théorie classique du cristal harmonique en profondeur.

L'absence de symétrie par translation fait d'abord disparaître la notion de maille élémentaire. Il n'est plus possible de déterminer le comportement de la maille élémentaire et d'en déduire ensuite, grâce aux ondes de Bloch, le comportement de chaque ion du cristal : il faut déterminer directement le comportement du nanocristal entier. Pour chaque mode de vibration, le vecteur polarisation  $\vec{U}$  est un vecteur colonne contenant les amplitudes de vibration de chaque atome  $n$  ( $1 \leq n \leq N_{\text{dot}}$ ) :

$$\vec{U} = \begin{pmatrix} \vec{U}_1 \\ \dots \\ \vec{U}_{N_{\text{dot}}} \end{pmatrix}, \vec{U}_n = \begin{pmatrix} \vec{U}_{nx} \\ \vec{U}_{ny} \\ \vec{U}_{nz} \end{pmatrix} \quad (2-61)$$

Les équations (2-1) à (2-5) sont toujours applicables. Les déplacements des atomes ne peuvent cependant plus être représentés sous la forme d'ondes de Bloch (2-6) car cette forme présuppose l'existence d'une symétrie par translation dans le milieu. L'absence de cette symétrie dans le nanocristal ajoutée au besoin de conserver des déplacements harmoniques conduit à réécrire (2-6) sous la forme

$$\vec{U}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_{Si}}} \vec{U}.e^{-i\omega t} \quad (2-62)$$

$M_{Si}$  est la masse de l'atome de silicium. La matrice dynamique s'écrit maintenant plus simplement, sans changer la définition des constantes de force

$$D = \frac{1}{M_{Si}} \Phi \quad (2-63)$$

Cette expression est identique à celle donnée par Fu qui considère la matrice dynamique définie pour le cristal massif et fixe le vecteur d'onde à  $\vec{0}^1$  [FU'99]. Enfin, l'équation du mouvement devient

$$\omega^2 \vec{U} = D \vec{U} \quad (2-64)$$

Au lieu de résoudre l'équation du mouvement avec une matrice dynamique de faible dimension un grand nombre de fois (ce nombre étant déterminé par les conditions aux limites périodiques), il faut résoudre une fois seulement l'équation du mouvement, avec une matrice de dimension plus élevée, ce qui implique des temps de calculs bien supérieurs. Ces temps de calculs importants sont l'inconvénient majeur de cette méthode.

## 2. Adaptation de la matrice dynamique

### a) Application du modèle de Keating

La matrice dynamique doit tenir compte des interactions entre tous les atomes du nanocristal. Ainsi, pour un nanocristal contenant  $N_{dot}$  atomes, la matrice dynamique est de dimension  $3N_{dot} \times 3N_{dot}$ . Chaque sous-matrice de dimension  $3 \times 3$  exprime les interactions entre deux atomes du nanocristal. Les sous-matrices de la diagonale sont obtenues grâce aux propriétés de symétrie des constantes de force (2-4). La forme générale de la matrice dynamique obtenue dans le cadre du modèle de Keating est représentée sur la Figure 2-35.

---

<sup>1</sup> Cela revient au même mathématiquement, mais il ne s'agit pas, réellement, d'un vecteur d'onde particulier que l'on choisit : c'est la notion même de vecteur d'onde qui perd son sens...

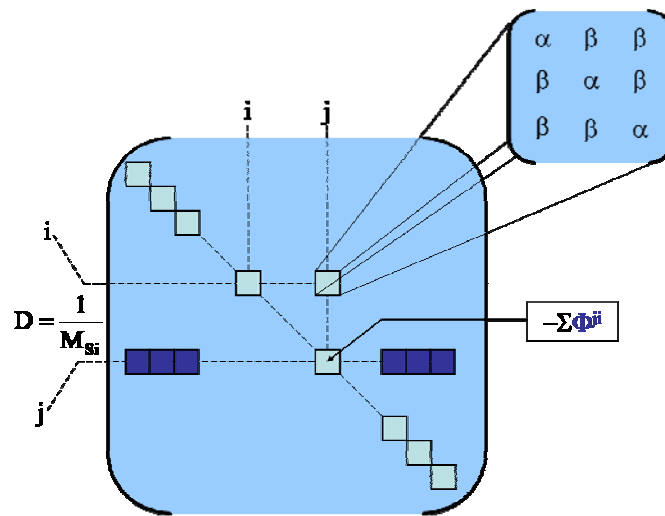


Figure 2-35. Forme générale de la matrice dynamique obtenue par le modèle de Keating.

On utilise, pour chaque sous-matrice, la formulation des matrices de Herman, avec  $\alpha = \frac{4\alpha_K}{3} + \frac{\beta_K}{2}$  et  $\beta = \frac{4\alpha_K}{3} - \frac{\beta_K}{2}$  (voir (2-46)). Les constantes adaptées pour le calcul des modes de vibration du silicium massif  $\alpha_K$  et  $\beta_K$  sont conservées. En effet, les atomes conservant les positions d'équilibre du cristal massif, la liaison silicium/silicium doit conserver les mêmes caractéristiques.

Dans le cas des conditions aux limites libres, les atomes situés à la surface du nanocristal ont un nombre de plus proches voisins inférieur à 4 (Figure 2-36). L'expression du *bond-bending* est donc modifiée, et les matrices d'Herman à appliquer ne sont pas celles définies ci-dessus. Il faut donc traiter les sous-matrices au cas par cas, en fonction du nombre et des directions des liaisons. Les matrices de Herman obtenues sont identiques à celles de (2-45).

Dans le cas des conditions aux limites fixes, les atomes de bord doivent être immobiles. L'équation du (non-) mouvement devient donc pour un atome n immobilisé

$$0 = \sum_{n',\beta} D_{\alpha\beta}^{nn'} \vec{U}_{n',\beta} = \frac{1}{M_{Si}} \sum_{n',\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{nn'} \vec{U}_{n',\beta} \quad (2-65)$$

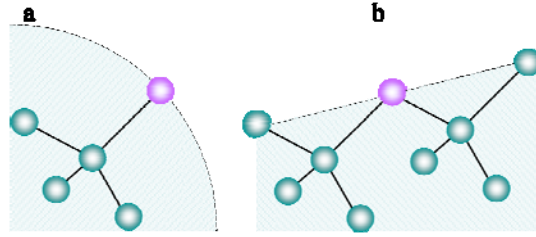


Figure 2-36. Représentation schématique des atomes à la surface du nanocristal. a) Exemple d'un atome avec un plus proche voisin dans la direction  $\vec{R}_{01}$  ; b) Exemple d'un atome avec deux plus proches voisins dans les directions  $\vec{R}_{01}$  et  $\vec{R}_{04}$ .

Cette équation devant être vérifiée pour chaque vecteur déplacement  $\vec{U}_{n'\beta}$ , les constantes de force relatives à un atome immobile doivent obligatoirement être nulles. La question de l'adaptation du *bond-bending* ne se pose donc pas.

### b) Validation de l'approche

Pour un nanocristal de  $N_{\text{dot}}$  atomes, on obtient  $3N_{\text{dot}}$  modes de vibration possibles (Figure 2-37). De tels ensembles de données ne peuvent être analysés en l'état, il faut leur appliquer un traitement spécifique. La densité d'états pour chaque nanocristal a été comparée à la DOS calculée avec le modèle de Keating pour le silicium massif (Figure 2-22).

En notant  $\vec{U}_p^n$  le vecteur déplacement obtenu pour un mode de vibration  $p$  et pour l'atome  $n$ , le calcul de la DOS des nanocristaux est donné par

$$\text{DOS}(\nu) = \sum_{n,p=1}^{3N_{\text{dot}}} \left| \vec{U}_n^p \right|^2 \delta(\nu - \nu_p) \quad (2-66)$$

Cette expression montre que la DOS dans les nanocristaux est discrète tandis que celle du silicium massif est continue. Pour un nanocristal de grande dimension, le grand nombre de modes permet de comparer la DOS du nanocristal avec celle du silicium massif. Par ailleurs, pour s'affranchir des difficultés liées aux unités, les DOS sont normalisées (l'aire sous les courbes vaut 1).

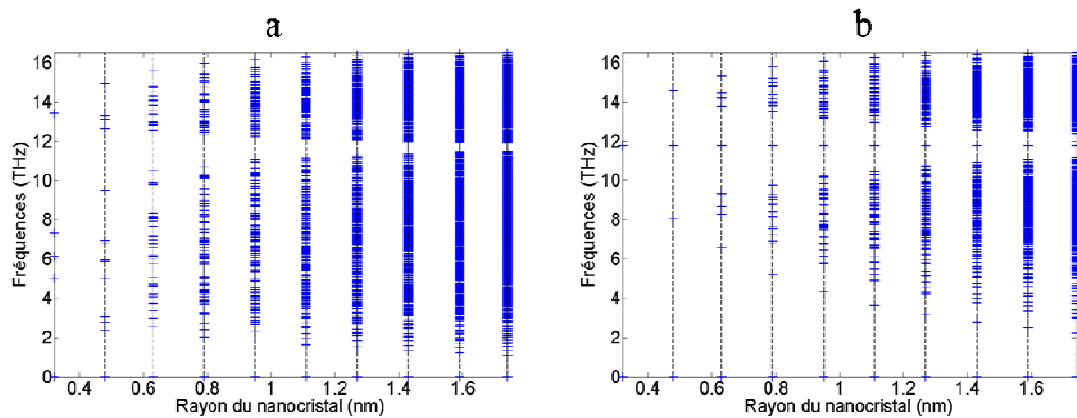


Figure 2-37. Fréquences obtenues avec le modèle de Keating.

a) Conditions aux limites libres ; b) conditions aux limites fixes.

**Conditions aux limites libres**

**Conditions aux limites fixes**

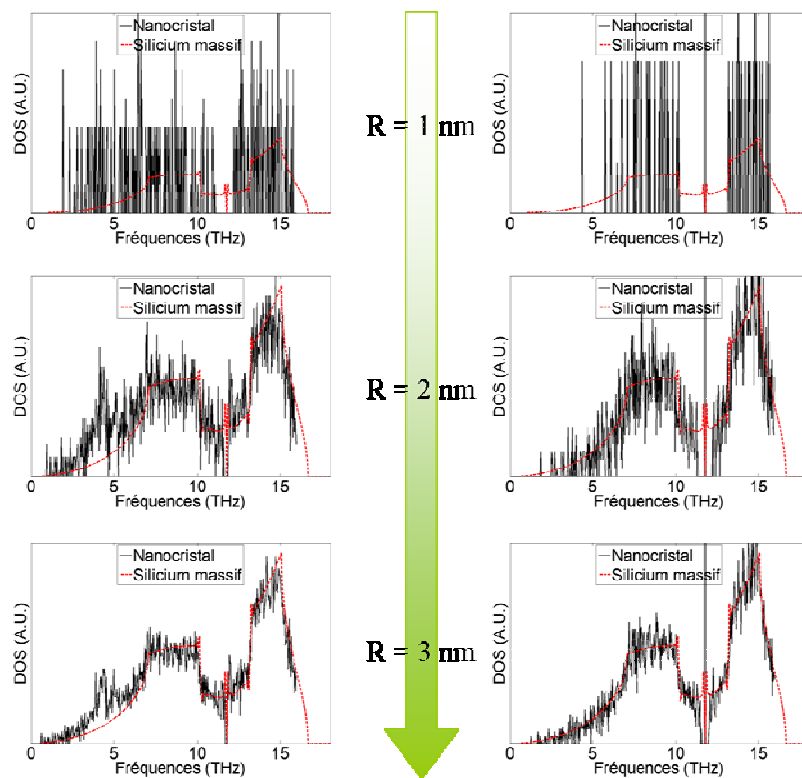


Figure 2-38. DOS calculées pour des nanocristaux de rayon 1 nm, 2 nm, 3 nm, avec les deux types de conditions aux limites, comparées à la DOS calculée pour le silicium massif avec le modèle de Keating.

Un nanocristal de grande dimension doit avoir des caractéristiques vibratoires proches de celles du cristal massif. Les densités d'états calculées pour des nanocristaux de diamètre important doivent donc se rapprocher de celle calculée pour le silicium massif. La Figure 2-38 montre que cette condition se vérifie. L'approche consistant à construire la matrice dynamique à partir des matrices d'Herman atome par atome semble donc valable.

### ***C. Application de l'ABCM aux nanocristaux de silicium***

L'adaptation de l'ABCM repose sur les mêmes principes que l'adaptation du modèle de Keating. La matrice dynamique est construite à partir de sous-matrices traduisant les interactions entre les éléments du système.

L'ABCM requiert l'introduction de *bond charges*. Les BC sont rajoutées sur chaque liaison entre les atomes des nanocristaux construits de la même manière que précédemment (Figure 2-34). Leur nombre est noté  $N_{BC}$ .

#### **1. Adaptation de la matrice dynamique**

Cette fois, il faut construire 6 matrices exprimant les interactions coulombiennes et non coulombiennes atome/atome, atome/*bond charge* et *bond charge/bond charge*. Les interactions non coulombiennes ne posent pas de difficulté : elles se déduisent de celles du silicium massif de la même manière que dans le cas du modèle de Keating. Le *bond-bending* impose également, dans le cas des conditions aux limites libres, de traiter les atomes de surface au cas par cas.

En revanche, les interactions coulombiennes requièrent un traitement complètement différent. L'utilisation de la transformation d'Ewald n'est pertinente que dans le cas d'une distribution infinie de charges ponctuelles. Dans le cas des nanocristaux, les distributions de charges sont finies : la transformation d'Ewald ne peut plus être appliquée. De plus, sous leur nouvelle forme, les matrices coulombiennes ne contiennent plus de sommes : la transformation d'Ewald n'est donc plus nécessaire, et les matrices dynamiques coulombiennes peuvent être calculées directement. Le potentiel dû à l'interaction entre les atomes  $n$  et  $n'$  doit ainsi être dérivé deux fois. Il suffit d'appliquer les expressions mises en place pour les liaisons de type ressort en posant  $\varphi(r) = \frac{1}{r}$ . Les matrices dynamiques coulombiennes prennent donc la forme

$$\begin{cases} [C_R]_{\alpha\beta}^{nn'} = \frac{4(Z_B e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \frac{r_{nn',\alpha} r_{nn',\beta}}{R_{nn'}^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{R_{nn'}^3} \right] \\ [C_T]_{\alpha\beta}^{nn'} = -\frac{2(Z_B e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \frac{r_{nn',\alpha} r_{nn',\beta}}{R_{nn'}^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{R_{nn'}^3} \right] \\ [C_S]_{\alpha\beta}^{nn'} = \frac{(Z_B e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \frac{r_{nn',\alpha} r_{nn',\beta}}{R_{nn'}^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{R_{nn'}^3} \right] \end{cases} \quad (2-67)$$

## 2. Constante de Madelung effective

Les paramètres adaptés pour reproduire la relation de dispersion du silicium massif sont conservés de la même manière que précédemment, car les propriétés de la liaison Si/Si n'ont pas été modifiées. Cependant, la condition d'équilibre permettant d'obtenir le paramètre  $\varphi'(r_0)$  doit être adaptée. En effet, la constante de Madelung (2-36) est définie pour un cristal infini ; une constante de Madelung effective a donc été introduite pour adapter cette définition

$$\alpha_M^{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_{\text{Si}}+N_{\text{BC}}} \frac{\zeta_i \zeta_j}{\rho_{ij}} \quad (2-68)$$

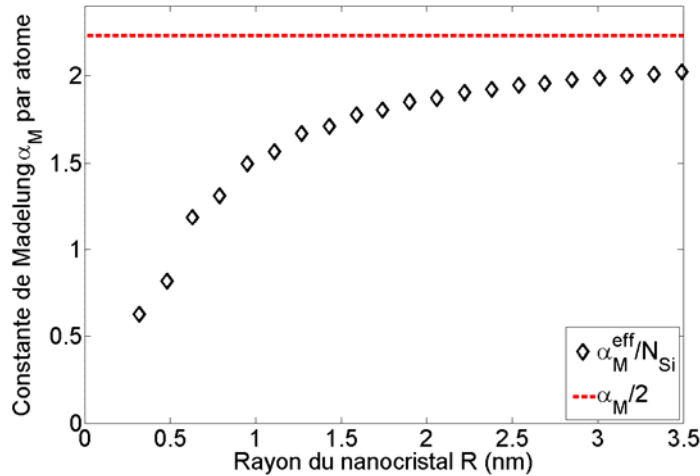


Figure 2-39. Constante de Madelung effective par atome en fonction du rayon du nanocristal (symboles) comparée à la constante de Madelung par atome de la maille élémentaire calculée pour le silicium massif.

Cette constante a été calculée pour chaque nanocristal. Puisque l'énergie par atome du nanocristal doit tendre vers l'énergie par atome du cristal massif quand son rayon augmente, la constante de Madelung effective par atome tend vers la constante de Madelung du silicium massif par atome de la maille élémentaire (Figure 2-39). Cette convergence est lente, car le calcul de  $\alpha_M^{\text{eff}}$  requiert le calcul de sommes de termes en  $\frac{1}{r}$ .

### 3. Densités d'état obtenues

L'ABCM impose l'utilisation de six matrices au lieu d'une ; la mémoire des ordinateurs utilisés pour effectuer les calculs étant limitée, les modes de vibration des nanocristaux n'ont été obtenus que pour des nanocristaux de rayons inférieurs à 2,2 nm.

Il faut remarquer qu'avec les conditions aux limites libres et l'ABCM, quelques valeurs propres négatives font apparaître des fréquences imaginaires de très faibles amplitudes ( $\nu < 2$  THz). Fu a lui aussi obtenu des fréquences imaginaires, qu'il attribue au fait d'avoir négligé la relaxation de surface [FU'99]. Leur faible nombre et leur faible amplitude suggèrent que l'impact d'une telle approximation est minime.

De la même manière qu'avec le modèle de Keating, les DOS dans les nanocristaux ont été calculées en premier lieu pour vérifier la cohérence du modèle (Figure 2-40). La DOS du nanocristal tend bien vers celle du cristal massif quand son rayon augmente, mais des différences apparaissent. Sur certaines plages de fréquence (0-2 THz et 12-13 THz en conditions aux limites libres, 10-11 THz en conditions aux limites fixes) le nanocristal présente plus de modes que le cristal massif. Sur d'autres plages (4-5 THz et 14-15 THz dans les deux cas) le nanocristal présente moins de modes que le cristal massif. Ces différences doivent donc être expliquées afin que le résultat soit pleinement validé. Une comparaison avec les résultats expérimentaux de spectroscopie Raman est également indispensable.



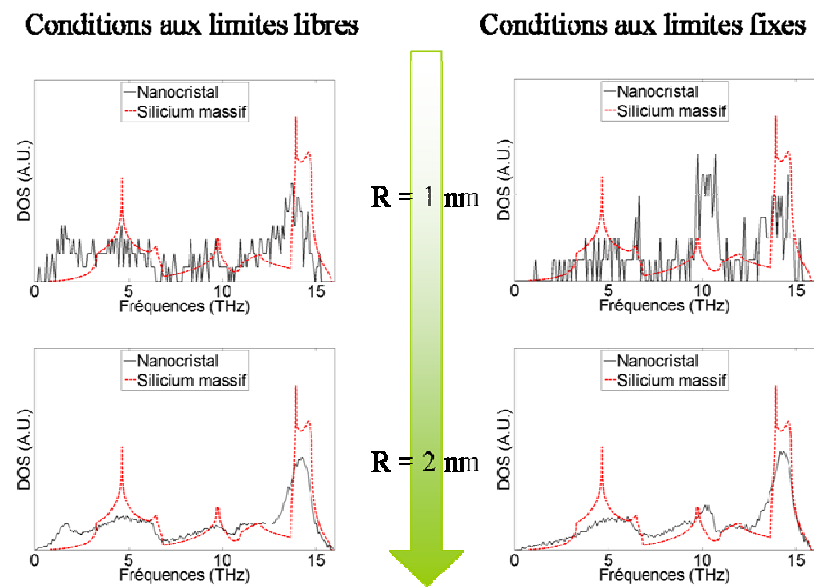


Figure 2-40. DOS calculées pour des nanocristaux de rayon 1 nm, 2 nm, avec les deux types de conditions aux limites, comparées à la DOS calculée pour le silicium massif avec l'ABCM.

---

## V. CARACTERISATION DES MODES DE VIBRATION DU NANOCRISTAL

Les modes de vibration calculés dans les nanocristaux de silicium doivent d'abord être comparés à des résultats expérimentaux, les spectres Raman ont été mesurés dans des nanocristaux de silicium [FARACI'05; FUJII'96]. Il s'agit, pour cela, de déterminer le spectre Raman associé aux modes de vibration calculés. La théorie de Richter est un moyen simple et efficace d'y parvenir.

Les différences observées entre les densités d'états des nanocristaux de grandes tailles et du silicium massif doivent également être expliquées. Pour cela, des outils de division de la densité d'états et de projection des modes ont été développés. Le nombre de phonons effectivement présents dans un nanocristal en fonction de la température a enfin été observé.

### *A. Comparaison avec l'expérience*

Les principaux résultats expérimentaux concernant les phonons dans les nanocristaux sont des spectres Raman. Plusieurs méthodes permettent de calculer les spectres Raman à partir de la dispersion des phonons. Certaines sont basées sur des théories microscopiques comme le modèle de Cheng [CHENG'02], ou le *bond polarisability model* [ZI'96; ZI'98]. Les résultats obtenus par les différentes théories, comparées aux données expérimentales, sont représentés sur la Figure 2-41. Tous ces modèles donnent la bonne tendance et le bon ordre de grandeur.

La théorie mise en place par Richter [RICHTER'81] pour calculer le spectre Raman associé à des nanocristaux propose de déduire les modes de phonons du nanocristal des modes de phonons du cristal massif en utilisant une fonction qui reproduit l'effet du confinement ; la fonction d'onde et la fréquence des phonons confinés permettent, à travers une fonction lorentzienne, de reproduire le spectre Raman. Cette théorie doit être adaptée pour intégrer des modes de phonons calculés pour les nanocristaux.

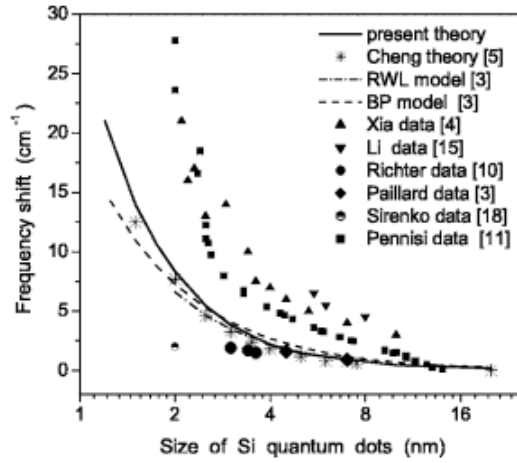


Figure 2-41. Décalage en fréquence obtenus par Faraci [FARACT'06], comparé aux données expérimentales, aux calculs de Cheng, au modèle de Richter avec fonction de confinement gaussienne (RWL) et au bond polarizability (BP) model.

## 1. Théorie de Richter

### a) Calcul à partir de phonons du cristal massif

Les phonons dans les nanocristaux sont déduits des phonons dans le cristal massif en confinant ces derniers : si un phonon du cristal massif a pour fonction d'onde  $\Phi(\vec{q}, \vec{r}) = \vec{u}(\vec{q}, \vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ , ce phonon dans le nanocristal aura pour fonction d'onde  $\Psi(\vec{q}, \vec{r}) = W(\vec{q}, \vec{r}) \vec{u}(\vec{q}, \vec{r})$ . La fonction de confinement  $W(\vec{q}, \vec{r})$  est ensuite développée en série de Fourier  $W(\vec{q}, \vec{r}) = \int C(\vec{q}, \vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}$ . Les coefficients de cette décomposition permettent d'obtenir le spectre Raman

$$I(\omega) = \int \frac{|C(\vec{0}, \vec{k})|^2}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d\vec{k} \quad (2-69)$$

où  $\omega(\vec{q})$  est la relation de dispersion des phonons et  $\Gamma_0$  l'imprécision expérimentale.

Tout dépend maintenant de l'expression de la fonction de confinement  $W(\vec{q}, \vec{r})$ . Des fonctions gaussiennes [CAMPBELL'86; RICHTER'81] ou sinus cardinal [FARACI'06; PAILLARD'99; ZI'97] ont été utilisées et ont permis de retrouver les grandes tendances du décalage en fréquence reporté par Faraci [FARACI'05].

### *b) Calcul à partir des phonons du nanocristal*

L'idée à conserver dans le modèle de Richter est de calculer le spectre Raman sous la forme d'une somme de lorentziennes ; la position de chaque pic est donnée par une fréquence de phonons, l'amplitude de chacun est donnée par un coefficient exprimant le lien entre le mode du cristal massif à  $\vec{q} = 0$  et le mode du nanocristal.

Il a été démontré par Fu que les modes du nanocristal pouvaient être projetés sur la base constituée par les modes du cristal massif [FU'99], l'amplitude de vibration des atomes du nanocristal, pour le mode de vibration noté p, peut donc s'écrire, dans la base constituée par les vecteurs d'onde des phonons dans le silicium massif  $\vec{u}_b(\vec{q})$ ,

$$\vec{U}_p = \sum_{b, \vec{q}} C_{bp}(\vec{q}) \vec{u}_b(\vec{q}) \quad (2-70)$$

Cette projection n'est possible que si l'on a appliqué les conditions aux limites périodiques de Born-von Kármán. La somme discrète sur les vecteurs d'onde  $\vec{q}$  est donc possible car le nombre de vecteurs d'onde à considérer est fini. Le coefficient  $C_{bp}(\vec{q})$  est élevé si le mode de vibration p du nanocristal est fortement lié au mode de vibration b de vecteur d'onde  $\vec{q}$  du cristal massif. Le lien entre le mode du nanocristal p ( $p = 1 \dots 3N_{Si}$ ) et du cristal massif b ( $b = 1 \dots 6$ ) de vecteur d'onde  $\vec{q}$  est exprimé par les coefficients de projection  $C_{bp}(\vec{q})$  définis en annexe B.

Etant donné que seuls les modes de vibration de vecteur d'onde nul sont utiles pour l'obtention de spectres Raman, seuls les coefficients  $C_{bp}(\vec{0})$  sont pris en compte. Le spectre Raman (2-69) devient donc

$$I(\omega) = \sum_{b,p} \frac{|C_{bp}(\vec{0})|^2}{[\omega - \omega_p]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \quad (2-71)$$

$\Gamma_0$  est toujours l'imprécision expérimentale ; pour comparer les spectres obtenus avec les données expérimentales de Faraci [FARACI'05], on conserve la même valeur  $\Gamma_0 = 3\text{cm}^{-1}$ .

## 2. Spectre obtenu

On obtient bien des raies qui s'affinent et se décalent vers celle du silicium massif (Figure 2-42). La raie optique du silicium massif est prise à  $526\text{cm}^{-1}$  qui est la fréquence calculée avec l'ABCM à  $\vec{q} = 0$ .

L'affinement de la raie optique est beaucoup plus rapide que celui observé expérimentalement. Par contre, le décalage de cette raie est très proche des données expérimentales (Figure 2-43), plus proche encore que les calculs précédents. La différence des résultats donnés par les deux types de conditions aux limites étant inférieure à la dispersion des valeurs expérimentales, il est impossible de dire laquelle est la plus proche de la réalité physique.

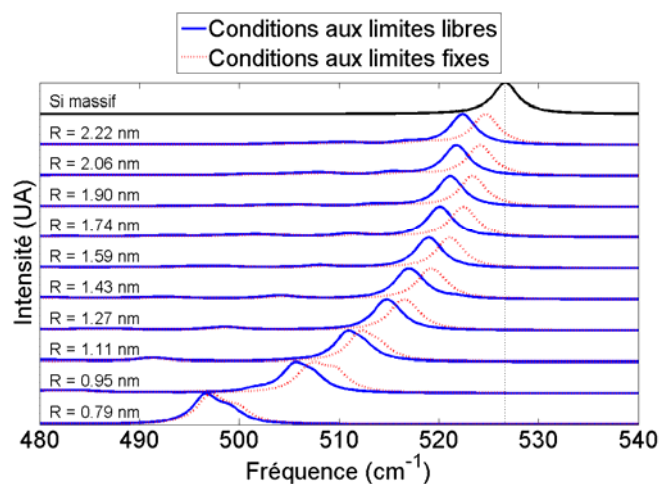


Figure 2-42. Spectres Raman obtenus par la méthode de Richter adaptée, comparé à celui obtenu pour le silicium massif.

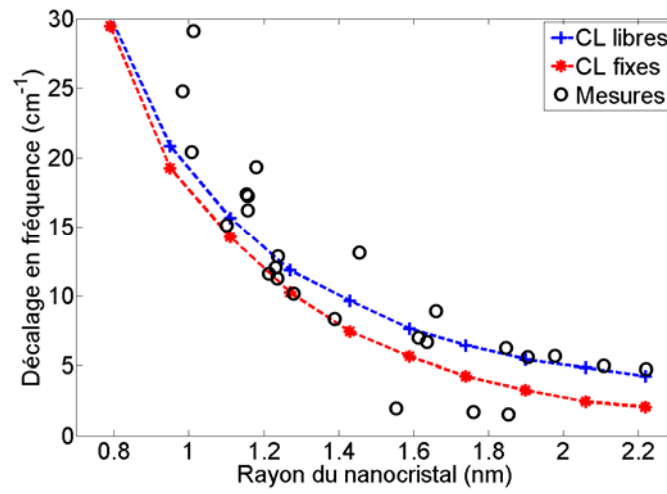


Figure 2-43. Décalage en fréquence de la raie optique du nanocristal en fonction de son rayon, comparé aux données expérimentales de [FARACI'05] (déjà reproduites sur la Figure 2-41).

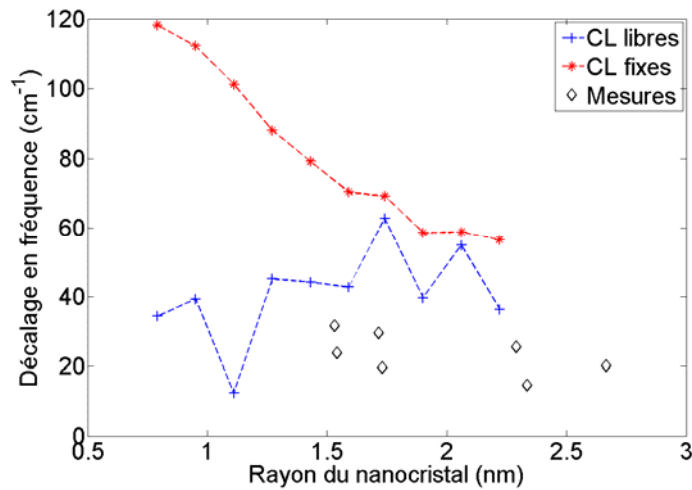


Figure 2-44. Décalage en fréquence de la raie acoustique du nanocristal en fonction de son rayon, comparé aux données expérimentales de [FUJII'96].

Le décalage de la raie acoustique par comparaison aux données de [FUJII'96] a également été considéré, mais avec moins de succès (Figure 2-44). Dans le cas des conditions aux limites libres, le décalage est quantitativement rendu, mais pas sa tendance. Dans le cas des conditions aux limites fixes, la décroissance du décalage en fréquence est bien là, mais le décalage est trop important. On peut donc en conclure que les phonons à basse fréquences seraient très fortement influencés par les états de surface et que les nanocristaux fabriqués par Fujii présenteraient des états de surface qui ne peuvent être considérés comme libres ou fixes.

## ***B. Comparaisons avec les modes du silicium massif***

Le modèle donnant des résultats satisfaisants, il s'agit maintenant de comprendre le comportement et l'évolution des densités d'état (Figure 2-40).

### **1. Modes surfaciques**

Sur certaines plages de fréquence (0-2 THz et 12-13 THz en conditions aux limites libres, 10-11 THz en conditions aux limites fixes) le nanocristal présente plus de modes que le cristal massif. L'amplitude de vibration de chaque atome en fonction de son rayon a été tracée sur la Figure 2-45 pour des modes appartenant à ces plages de fréquence. Le nanocristal vibre clairement majoritairement près de sa surface. De tels modes surfaciques ont été mis en évidence pour d'autres matériaux : nanocristaux de GaP [FU'99], surface de GaAs et d'InP [TÜTÜNCÜ'96a; b].

Ces modes surfaciques n'apparaissent pas dans la densité d'états du silicium massif en tant que tels. Pour étudier de quelle manière ils sont liés à ces derniers modes, s'ils le sont, les coefficients de projection  $C_{bp}(\vec{q})$  définis en annexe C ont été utilisés. Le coefficient  $C_{bp}(\vec{q})$  est important si le mode de vibration  $p$  du nanocristal est lié au mode de vibration  $b$ , de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , du cristal massif. Pour déterminer si le mode de vibration  $p$  du nanocristal est lié à l'ensemble des modes de vibration de vecteur d'onde  $\vec{q}$  du cristal massif, on définit le terme de cohérence

$$B_p(\vec{q}) = \sum_b C_{bp}(\vec{q}) \quad (2-72)$$

Ce terme de cohérence est ainsi élevé si le mode  $p$  du nanocristal est fortement lié à l'ensemble des modes du cristal massif de vecteur d'onde  $\vec{q}$ .

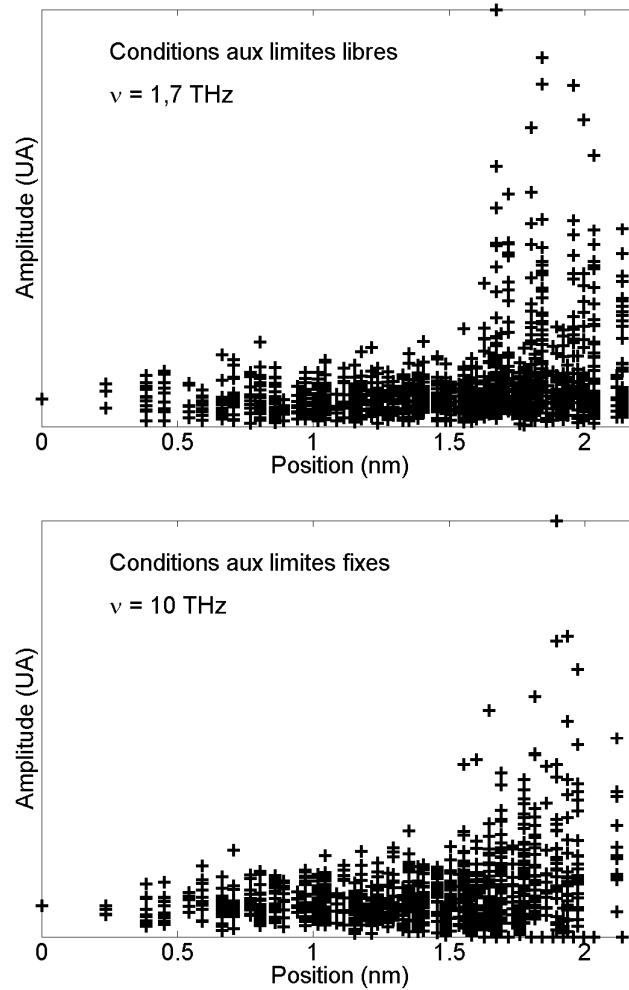


Figure 2-45. Amplitude de vibration d'un nanocristal de rayon  $R = 2$  nm pour des modes surfaciques avec les deux types de conditions aux limites.

La Figure 2-46 montre le terme de cohérence obtenu pour un nanocristal de rayon  $R = 2$  nm. Il est constitué de pics plus ou moins hauts localisés aux vecteurs d'ondes définis par les conditions aux limites périodiques. Les modes de surface (entourés en rouge), dans les plages de fréquences données, font apparaître des pics sur toute la gamme de fréquence considérée : ils ne peuvent donc pas être reliés à un mode du cristal massif en particulier. Ces modes sont spécifiques au nanocristal.



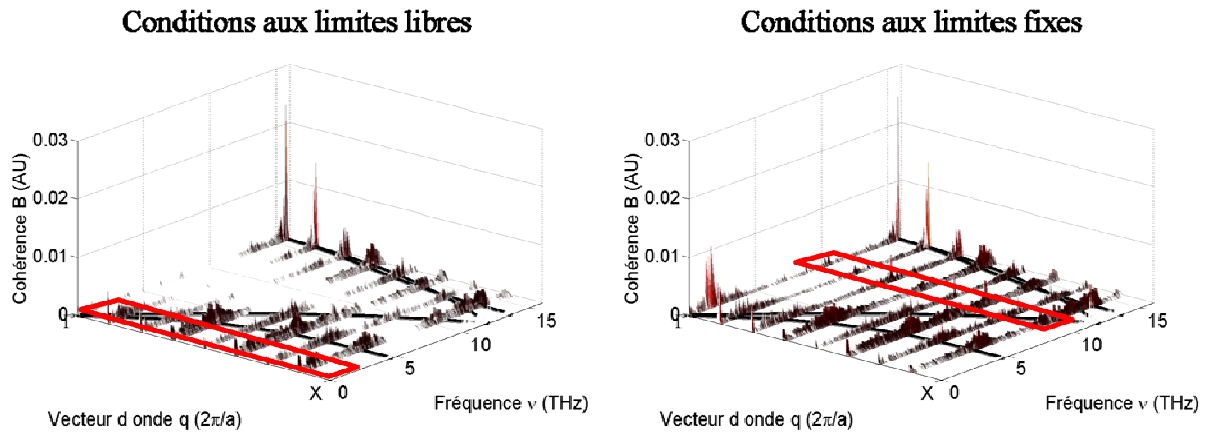


Figure 2-46. Terme de cohérence pour un nanocristal de rayon  $R = 2$  nm en fonction de la fréquence du mode du nanocristal et du vecteur d'onde du cristal massif, avec les deux types de conditions aux limites. Les modes de surface sont entourés en rouge. La dispersion des phonons dans le silicium massif est représentée en traits noirs à  $z=0$ .

Dans le cas des conditions aux limites fixes, les modes spécifiques offrent une nouvelle caractéristique intéressante : fixer les positions des atomes de bord fait apparaître des nœuds et des ventres dans les vibrations. Ces nœuds et ces ventres sont plus aisément observés dans le cas d'un nanocristal de plus faible rayon, par exemple  $R = 1,3$  nm (Figure 2-47). Cette particularité est encore plus évidente en considérant les modes obtenus à 11,7 THz avec le modèle de Keating : dans ce dernier cas, les vibrations au niveau des nœuds sont bien nulles.

## 2. Modes volumiques

L'analyse du terme de cohérence (Figure 2-46) permet également de montrer que les modes qui ne sont pas spécifiques au nanocristal sont fortement liés aux modes du cristal massif. Un mode de fréquence  $\omega_p$  est fortement lié à un mode du cristal massif de fréquence  $\omega_b(\vec{q})$  si  $\omega_b(\vec{q}) \approx \omega_p$ . Ainsi, les pics de forte amplitude du terme de cohérence se superposent à la dispersion des phonons dans le silicium massif. Ces modes sont donc des modes volumiques.

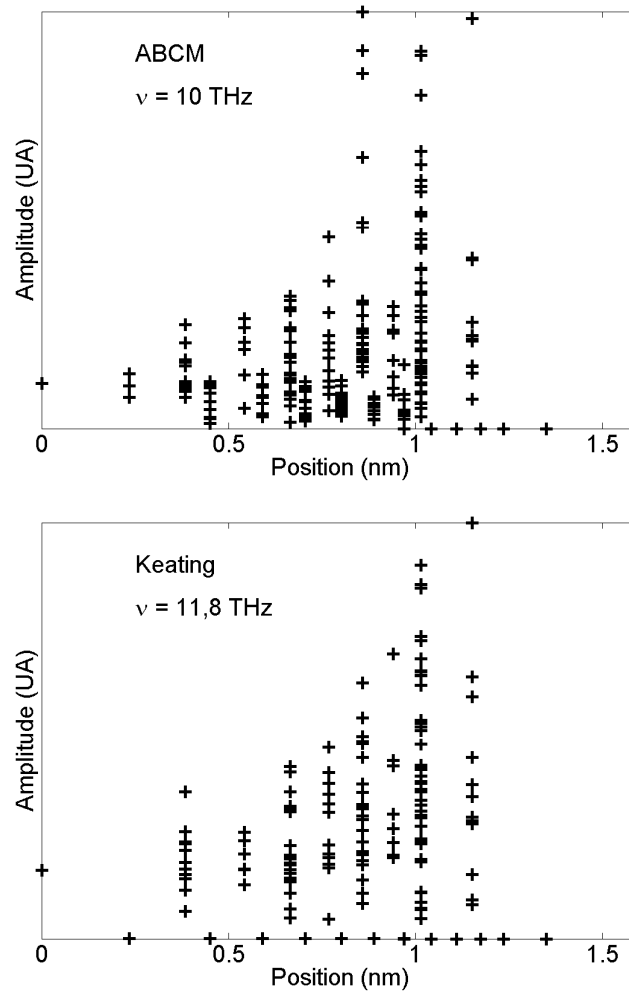


Figure 2-47. Amplitude de vibration d'un nanocristal de rayon  $R = 1,3$  nm pour des modes spécifiques en conditions aux limites fixes avec l'ABCM et avec le modèle de Keating.

Pour préciser la cohérence entre les modes du nanocristal et les modes du cristal massif, on s'intéresse à la DOS du nanocristal en ne conservant que les modes volumiques. Pour cela, on sépare le nanocristal en deux parties : une partie volumique et une partie surfacique. La séparation est arbitrairement située à  $2/3$  du rayon (Figure 2-48). Il suffit alors de calculer la DOS avec (2-66).

Les DOS obtenues pour des nanocristaux de dimensions variables sont données sur la Figure 2-49. Elle tend bien vers la DOS du cristal massif, si ce n'est qu'il y a toujours moins de modes dans le nanocristal que dans le cristal massif sur la plage de fréquence 4-5 THz.

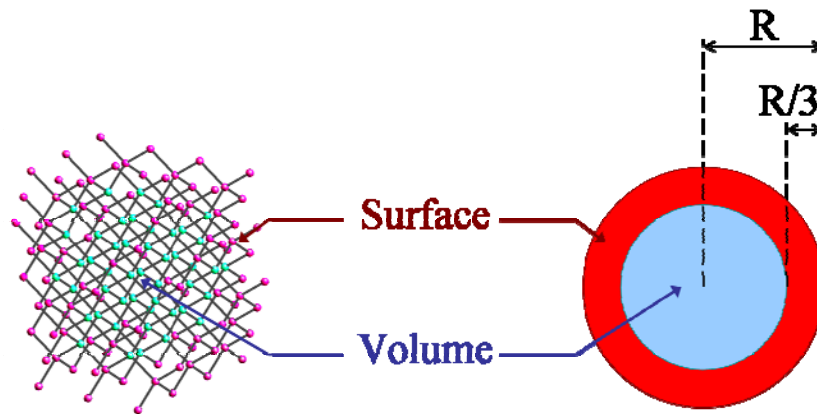


Figure 2-48. Séparation d'un nanocristal en une partie volumique et une partie surfacique.

### Conditions aux limites libres

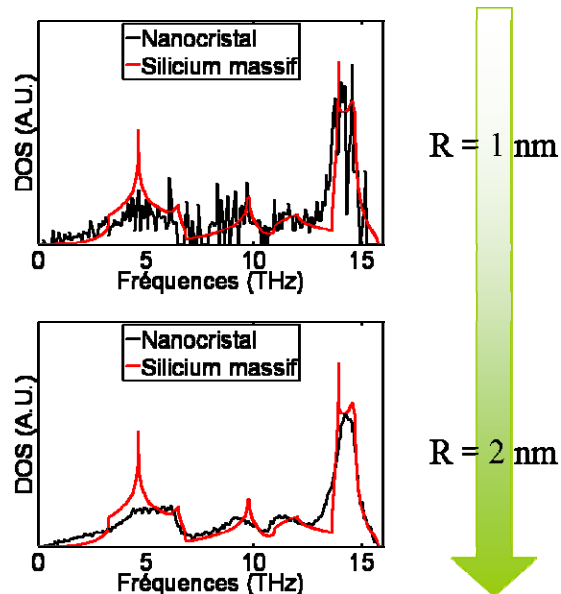


Figure 2-49. DOS des modes volumiques pour des nanocristaux de rayon  $R = 1$  nm et  $R = 2$  nm, avec les conditions aux limites libres.

### 3. Modes manquants

Pour comprendre comment le nanocristal peut avoir moins de modes sur certaines plages de fréquence que le cristal massif, il faut considérer un nouvel outil de caractérisation issu des projections définies en annexe B : la localisation dans la zone de Brillouin définie par

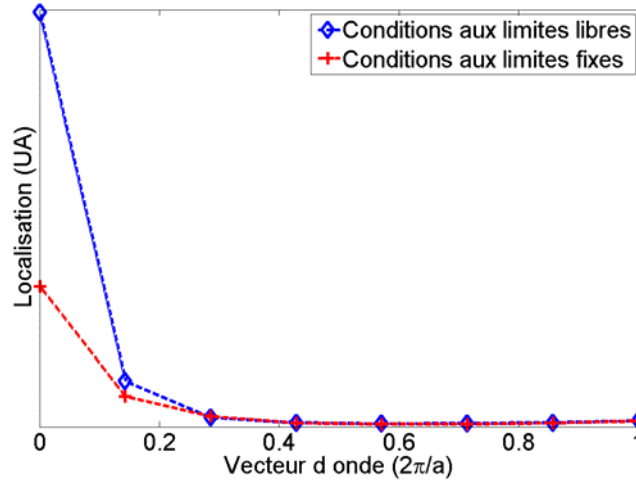


Figure 2-50. Localisation dans la zone de Brillouin dans la direction (1,0,0) des modes d'un nanocristal de rayon  $R = 2$  nm, avec les deux types de conditions aux limites.

$$L(\vec{q}) = \sum_{p,b} C_{bp}(\vec{q}) \quad (2-73)$$

Cette variable ne dépend que du vecteur d'onde et permet de voir si, à vecteur d'onde donné, les modes du nanocristal dans leur ensemble dépendent d'un des 6 modes du cristal massif du vecteur d'onde considéré.

La Figure 2-50, tracée pour des vecteurs d'onde dans la direction (1,0,0), montre que les modes du nanocristal sont liés dans leur grande majorité aux modes du centre de la zone de Brillouin. Or, les plages de fréquence pour lesquels le nombre de modes dans le nanocristal est inférieur au nombre de modes dans le cristal massif correspondent à des plages pour lesquelles des modes de bord de zone sont nombreux, car la branche de la relation de dispersion dans le cristal massif s'aplatit. En particulier, la plage de fréquence à 4-5 THz voit son nombre de modes augmenté par l'aplatissement de la branche TA.

### C. Nombre de phonons dans un nanocristal

La DOS donne le nombre de modes. Pour obtenir le nombre de phonons effectivement présents dans un nanocristal, il faut tenir compte de la température. Les phonons étant des bosons, la température est considérée à travers la distribution de Bose-Einstein

$N_p = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_p}{k_B T}} - 1}$ <sup>1</sup>. Le nombre de phonons dans un nanocristal à une température fixée est ainsi

donné par

$$N = \sum_p N_p \cdot \text{DOS}(\omega_p) \quad (2-74)$$

La Figure 2-51 donne le nombre de phonons en fonction du rayon du nanocristal pour plusieurs températures. Ce nombre augmente avec le rayon du nanocristal, puisque le nombre de modes augmente ; il augmente également avec la température, ces modes étant de plus en plus peuplés.

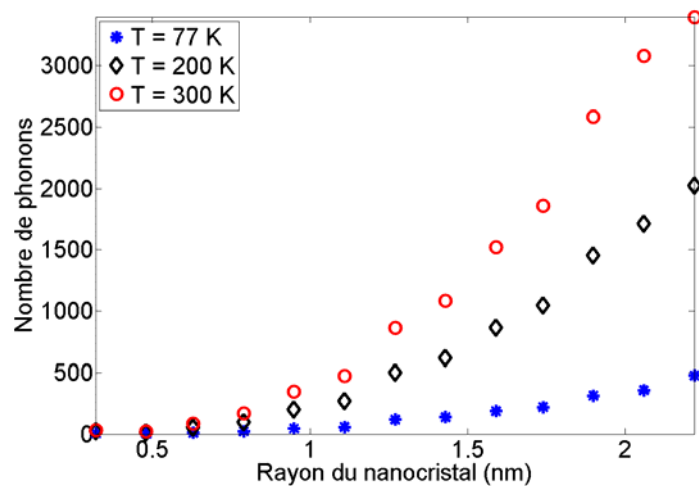


Figure 2-51. Nombre de phonons dans les nanocristaux en fonction de leur rayon, pour plusieurs températures.

<sup>1</sup> La physique statistique permet de démontrer cette formule, et en particulier le fait que le potentiel chimique des phonons soit nul.

## **VI. CONCLUSION**

L'ABCM adapté au nanocristaux a donc permis de calculer les modes de phonons dans des nanocristaux de silicium de tailles variables. Un tel calcul avait été effectué auparavant dans le cas de réseaux de nanocristaux, mais pas dans celui de nanocristaux uniques. Pour valider les résultats obtenus, les spectres Raman ont été calculés à partir de modes obtenus. Ces spectres reproduisent de manière tout à fait satisfaisante le comportement du spectre Raman mesuré pour des nanocristaux de tailles variables.

Les modes de vibration obtenus dans les nanocristaux peuvent être divisés en deux familles : des modes volumiques, aux caractéristiques très proches de celles du silicium massif, et des modes surfaciques, pour lesquels seuls les atomes situés près de la surface du nanocristal présentent des vibrations importantes. Le nombre de modes du nanocristal dont les caractéristiques sont proches de celles des modes de fort vecteur d'onde dans le cristal massif est négligeable. L'apparition des modes surfaciques et la disparition des modes de bord de zone de Brillouin expliquent les différences observées entre les densités d'états calculées dans le cristal massif et dans les nanocristaux de fort rayon.

Les états des électrons et les modes de phonons sont connus dans les nanocristaux de silicium. Il est donc maintenant possible d'étudier l'interaction électron-phonon dans les nanocristaux, dans le but, d'une part, de valider l'hypothèse de transport séquentiel, et d'étudier, d'autre part, le transfert d'électrons entre deux nanocristaux.



# Chapitre 3.

## INTERACTION ELECTRON/PHONON DANS LES NANOCRISTAUX DE SILICIUM

<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>153</b>
<b>II. ELEMENTS DU FORMALISME DES FONCTIONS DE GREEN</b>	<b>156</b>
A. FONCTIONS DE GREEN RETARDEE ET AVANCEE	156
B. LA SELF-ENERGY	157
1. Introduction et signification physique	157
2. L'équation de Dyson	158
C. EXPRESSION DE LA SELF-ENERGY	159
1. Approximation de Born	159
2. Fonctions de Matsubara	160
D. LES FONCTIONS SPECTRALES	163
<b>III. L'ELARGISSEMENT PAR COLLISION DANS LES BOITES QUANTIQUES</b>	<b>165</b>
A. ADAPTATION DU FORMALISME AUX BOITES QUANTIQUES	165
1. Formulation de la self-energy et des fonctions spectrales	165
2. Potentiel de déformation et couplage	166
3. Niveaux d'énergie des électrons	167
B. FONCTIONS SPECTRALES OBTENUES	169
1. Forme générale des fonctions spectrales	169
2. Influence des différents paramètres	172
<b>IV. L'INTERACTION ELECTRON-PHONON DANS UN NANOCRISTAL DE SILICIUM</b>	<b>176</b>
A. DENSITE SPECTRALE	176
B. FREQUENCES D'INTERACTIONS OBTENUES	178
1. Avec une différence d'énergie variable	178
2. Avec une différence d'énergie calculée	179
3. Simplification et étude en température	181



C. COMPARAISON AVEC LES FREQUENCES DE TRANSFERT TUNNEL	183
<b>V. TRANSFERT TUNNEL ENTRE DEUX NANOCRISTAUX</b>	<b>184</b>
A. POTENTIEL DE POLARISATION	184
B. CALCUL DES FREQUENCES DE TRANSFERT	186
C. OBTENTION DU COURANT	189
1. Influence des fréquences de phonons	192
2. Influence de la température	191
3. Influence de l'épaisseur des barrières tunnel	194
4. Influence de la taille des nanocristaux	193
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>196</b>

## **I. INTRODUCTION**

Il est généralement admis que le transfert tunnel dans ces objets est de nature séquentielle. De nombreux résultats expérimentaux valident cette hypothèse. On peut toutefois la vérifier par la comparaison des fréquences d'interaction électron/phonon avec les fréquences de transfert tunnel ; pour calculer ces fréquences, une étude précise de l'interaction électron/phonon est nécessaire. Elle est également nécessaire pour la bonne description du transfert tunnel entre deux nanocristaux.

Les niveaux d'énergie accessibles aux électrons dans les nanocristaux sont en effet quantifiés ; les interactions que les électrons subissent ont pour effet d'élargir ces niveaux [BÜTTIKER'88]. Si on néglige cet élargissement, les seuls phonons pouvant interagir avec les électrons sont ceux permettant à un électron sur un niveau initial de passer sur un autre niveau, par conservation de l'énergie. Seuls les phonons dont l'énergie correspond exactement à cette différence d'énergie entre niveaux peuvent donc participer au processus. Ce phénomène, appelé *phonon bottleneck* [BENISTY'95; BOCKELMANN'90; JIANG'98; URAYAMA'01], réduit artificiellement, en restreignant le nombre de phonons pouvant interagir, les fréquences d'interaction électron/phonon.

En tenant compte des interactions entre un électron et plusieurs phonons les fréquences d'interaction augmentent sensiblement [INOSHITA'92]. Cet argument est cependant basé sur l'hypothèse que les phonons sont identiques à ceux du cristal massif et que l'interaction électron/phonon optique polaire, dominante dans un matériau III-V, est la seule ayant lieu. Dans le cas des nanocristaux de silicium, les phonons optiques ne peuvent être polaires. De plus, le caractère discret des énergies de phonons, telles que celles calculées au chapitre 2, rend pratiquement impossible de trouver un phonon dont l'énergie est rigoureusement égale à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques.

La conservation de l'énergie pose le même problème dans le cas du transfert tunnel d'un électron d'un nanocristal à l'autre. Le transfert tunnel étant conservatif en énergie, il n'aura lieu que si les niveaux électroniques sont parfaitement alignés, ce qui limite fortement la probabilité de transfert tunnel.

Il a été démontré que le *phonon bottleneck* voyait son effet grandement atténué si l'on tenait compte de la largeur non nulle des niveaux d'énergie [INOSHITA'96; '97; KRAL'98; STAUBER'00]. Cet élargissement provenant des collisions entre les électrons et les phonons (d'où son nom de *collisional broadening*), apparait en liaison avec l'incertitude sur l'énergie induite par la durée de vie finie des électrons sur les niveaux. Pour considérer cet effet d'un point de vue théorique, on construit une fonction, la fonction spectrale, donnant la probabilité qu'un électron ait une énergie donnée. Le transfert d'un électron d'un niveau à l'autre ou d'un nanocristal à l'autre est ainsi possible, avec une probabilité non nulle (Figure 3-1). Le phénomène de phonon bottleneck n'est pas annihilé et les fréquences d'interactions sont toujours réduites, mais son effet n'est pas aussi drastique qu'avec des niveaux infiniment fins. Tenir compte de l'élargissement des niveaux d'énergie permet également de traiter correctement le transfert tunnel d'un nanocristal à l'autre.

La fonction spectrale est par exemple issue du formalisme des fonctions de Green dont nous aurons un aperçu rapide dans la deuxième partie de ce chapitre. La troisième partie sera dévolue à son utilisation dans le cadre du calcul des fonctions spectrales dans les nanocristaux, lesquelles serviront à calculer les fréquences d'interaction électron/phonon (quatrième partie) et les fréquences de transfert tunnel d'un nanocristal à l'autre (cinquième partie). La cinquième partie présentera le calcul du courant dans un dispositif contenant deux nanocristaux, et montrera l'effet des différents paramètres du système sur ce courant.

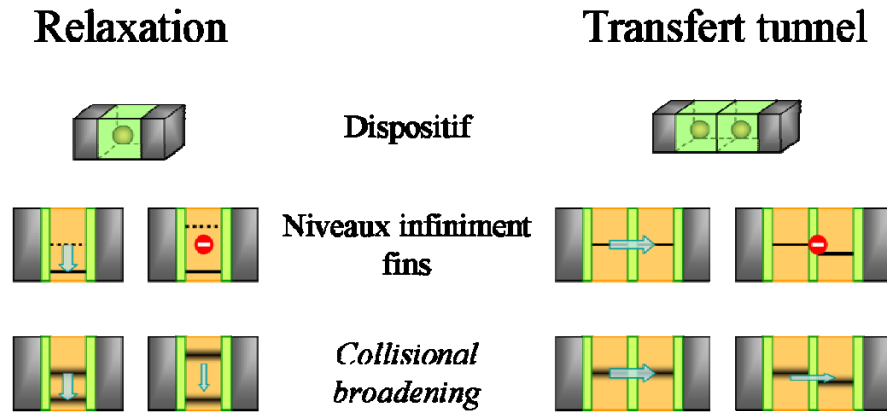


Figure 3-1. Possibilité de transfert et collisional broadening. La relaxation (à gauche) et le transfert tunnel (à droite) ne peuvent avoir lieu que lorsque l'énergie est conservée. Lorsque l'on considère des niveaux d'énergie électronique infiniment fins (en haut), cette condition est bien plus restrictive que lorsque l'on tient compte du collisional broadening (en bas).

## II. ELEMENTS DU FORMALISME DES FONCTIONS DE GREEN

Le formalisme des fonctions de Green permet de considérer avec rigueur l'élargissement des niveaux d'énergie par le couplage électron-phonon. Cet élargissement est représenté par la fonction spectrale, laquelle est calculée à partir de la *self-energy* associée au couplage électron-phonon.

Ce formalisme, en particulier les méthodes de calcul de la self-energy, est assez rébarbatif au premier abord. Nous n'en donnerons que les quelques rudiments utiles au calcul des fonctions spectrales ; pour plus d'informations le lecteur est invité à se reporter aux ouvrages de référence [BRUUS'04; HAUG'96; KADANOFF'94; MAHAN'00; ZIMAN'69].

### *A. Fonctions de Green*

Une fonction de Green est une fonction mathématiquement définie par

$$DG = I \quad (3-1)$$

où D est un opérateur linéaire quelconque et I la matrice identité [BRUUS'04; DATTA'97].

Soit la fonction  $G_0(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2)$ , définie comme le propagateur de la particule de fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$

$$\psi(\vec{r}_2, t_2) = \int G_0(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) \psi(\vec{r}_1, t_1) d\vec{r}_1 \quad (3-2)$$

La définition (3-2) est posée par analogie avec le principe de Huygens permettant de déterminer le champ électrique en tout point de l'espace connaissant les champs rayonnés par des sources secondaires ; ainsi, la fonction de Green permet d'écrire la fonction d'onde d'une particule en un point donné de l'espace connaissant sa fonction d'onde en tous les autres points [BRUUS'04; COHEN-TANNOUJI'73].

La notion de propagation peut être mieux appréhendée sur un exemple simple : si la fonction d'onde initiale  $\psi(\vec{r}, t)$  est celle d'une particule parfaitement localisée au point  $\vec{r}_0$  à l'instant  $t_0$ , soit si  $\psi(\vec{r}, t) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$ , la fonction d'onde à l'instant  $t'$  au point  $\vec{r}'$  s'écrit

$\psi(\vec{r}', t') = G_0(\vec{r}_0, t_0, \vec{r}', t')$ . La fonction de Green permet donc de déterminer la probabilité de trouver la particule en  $\vec{r}'$  à l'instant  $t'$ .

On peut démontrer [COHEN-TANNOUDJI'73] que  $G_0(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2)$  satisfait à l'équation

$$[E - H_0]G_0 = I \quad (3-3)$$

ce qui prouve que  $G_0(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2)$  est la fonction de Green associée à l'opérateur  $E - H_0$ , où  $H_0$  est l'hamiltonien non perturbé du système. Cette fonction de Green peut également être exprimée à partir des variables d'énergie et de vecteur d'onde en appliquant la transformée de Fourier

$$G_0(\vec{k}, E) = \int G_0(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) e^{iEt} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} dt d\vec{r} \quad (3-4)$$

où  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ;  $t = t_1 - t_2$ . La définition (3-3) permet de comprendre que, dans le cas d'un électron libre de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et d'énergie  $\varepsilon_0(\vec{k})$ , la fonction de Green prend la forme

$$G_0(\vec{k}, E) = \frac{1}{E - \varepsilon_0(\vec{k}) + i\eta}, \eta \rightarrow 0 \quad (3-5)$$

Le terme imaginaire infinitésimal permet de d'assurer de la convergence de l'intégrale de la transformée de Fourier (3-4) Une démonstration plus rigoureuse de cette dernière expression, utilisant le formalisme de la seconde quantification est donnée en annexe C.

## ***B. La self-energy***

### **1. Introduction et signification physique**

La propagation des particules décrite par la fonction de Green définie par (3-3) est totalement libre : aucune interaction ne vient la perturber, aucun contact ne fait varier le nombre d'électrons. La durée de vie sur chaque niveau d'énergie  $\varepsilon_0(\vec{k})$  est donc infinie et, selon le principe d'incertitude d'Heisenberg, l'énergie des particules est parfaitement définie. Cette fonction de Green est quelquefois appelée le propagateur libre.

Il s'agit maintenant de tenir compte des effets perturbatifs pouvant empêcher la propagation libre de la particule. De la même manière que dans la théorie des perturbations, l'hamiltonien total est divisé en un hamiltonien non perturbé et la perturbation elle-même, l'hamiltonien total est écrit comme la somme de l'hamiltonien décrivant la propagation libre de la particule  $H_0$  et le terme décrivant ce qui va gêner cette propagation, la *self-energy* notée  $\Sigma$ . La définition (3-3) devient [DATTA'97]

$$G = (E - H_0 - \Sigma)^{-1} \quad (3-6)$$

Cette définition implique de remplacer  $H_0$  dans l'équation de Schrödinger par  $H_0 + \Sigma$

$$H_0 \psi_0 = \varepsilon_0 \psi_0 \rightarrow (H_0 + \Sigma^R) \psi = \varepsilon \psi$$

La *self-energy* n'étant pas, a priori, hermitienne, les énergies propres  $\varepsilon$  n'ont aucune raison d'être réelles. En tenant compte de la self-energy, on peut considérer que l'on a remplacé l'énergie de niveau  $\varepsilon_0(\vec{k})$  par  $\varepsilon(\vec{k}, E) = \varepsilon_0(\vec{k}) - \Sigma(\vec{k}, E)$ . Les solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps sont maintenant  $\psi(t) = \psi e^{-i\varepsilon(\vec{k}, E)t/\hbar}$ , ou, en utilisant les expressions de la solution pour un électron libre  $\psi_0(t) = \psi_0 e^{-i\varepsilon_0(\vec{k})t/\hbar}$ , et de l'énergie du niveau,  $\psi(t) = \psi_0(t) e^{i\text{Re}[\Sigma(\vec{k}, E)]t/\hbar} e^{-\text{Im}[\Sigma(\vec{k}, E)]t/\hbar}$ . La probabilité de présence sur le niveau n'est plus simplement  $|\psi_0(t)|^2$  mais  $|\psi_0(t)|^2 e^{-2\text{Im}[\Sigma(\vec{k}, E)]t/\hbar}$  : elle décroît exponentiellement au cours du temps. La quantité  $\frac{\hbar}{2\text{Im}[\Sigma(\vec{k}, E)]}$  peut être interprétée comme une durée de vie sur le niveau. La partie réelle de la *self-energy* a pour effet de décaler l'énergie du niveau.

## 2. L'équation de Dyson

Compte tenu de la définition de la fonction de Green des particules libres, (3-6) peut être réécrite  $G = ((G_0)^{-1} - \Sigma)^{-1}$ , puis factorisée pour obtenir l'équation de Dyson

$$G = G_0 (1 - G_0 \Sigma)^{-1} \quad (3-7)$$

Cette expression peut être rendue plus explicite en utilisant la formulation (3-5). L'équation de Dyson prend donc la forme

$$G(\vec{k}, E) = \frac{1}{E - \varepsilon_0(\vec{k}) - \Sigma(\vec{k}, E) + i\eta} \quad (3-8)$$

Cette équation est essentielle dans la détermination de la fonction de Green. Elle est démontrée à l'aide du formalisme de la seconde quantifications dans les ouvrages de référence [HAUG'96; MAHAN'00].

### C. Expression de la self-energy

#### 1. Approximation de Born

La connaissance de la self-energy est indispensable pour le calcul de la fonction de Green et de la fonction spectrale (qui est la fonction qui nous intéresse ici). Elle ne peut, malheureusement, être calculée sans effectuer un certain nombre d'approximations. De nombreuses méthodes ont été proposées [HAUG'96; MAHAN'00], et parmi elles, l'approximation de Born auto-cohérente ou *self-consistent Born approximation* (SCBA) est la plus utilisée.

Dans le cadre de cette approximation, la self-energy s'écrit [HAUG'96]

$$\Sigma(\vec{k}, E) = \int \sum_{\vec{q}, \pm} g_{\vec{q}}^2 D_0(\vec{q}, \hbar\omega) G(\vec{k} - \vec{q}, E - \hbar\omega) d\omega \quad (3-9)$$

où  $g_{\vec{q}}^2$  est le terme de couplage électron/phonon (soit l'élément de matrice de l'hamiltonien décrivant l'interaction électron/phonon) et  $D_0(\vec{q}, \hbar\omega) = \frac{2\omega_{\vec{q}}}{\omega^2 - \omega_{\vec{q}}^2 + i\eta}$ ,  $\eta \rightarrow 0$  est le propagateur libre pour un phonon de vecteur d'onde  $\vec{q}$  ayant l'énergie  $\hbar\omega_{\vec{q}}$ . Les vecteurs d'onde de phonons sont supposés discrets en conséquence de l'application des conditions aux limites de Born-Von Kármán, ce qui justifie leur utilisation comme indices. La fonction de Green peut être exprimée grâce à l'équation de Dyson (3-8). L'équation (3-9) devient :



$$\Sigma^R(\vec{k}, E) = \int \sum_{\vec{q}} g_{\vec{q}}^2 \cdot \frac{2\omega_{\vec{q}}}{\omega^2 - \omega_{\vec{q}}^2 + i\eta} \times \frac{1}{E - \hbar\omega - \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{q}) - \Sigma(\vec{k} - \vec{q}, E - \hbar\omega) + i\eta} d\omega, \eta \rightarrow 0 \quad (3-10)$$

Une telle expression est évidemment lourde à manipuler. Elle peut être avantageusement simplifiée en utilisant des fonctions de Green spéciales : les fonctions de Green de Matsubara.

## 2. Fonctions de Matsubara

Les fonctions de Matsubara sont des fonctions de Green utilisant des temps et des fréquences complexes  $\tau = it, -\beta < \tau < 0$  et  $i\omega_n = i(2n+1)\pi/\beta, n \in \mathbb{Z}$  avec  $\beta = 1/k_B T$ . Leur définition est ainsi identique à ce qui a été défini plus haut au changement de variable près<sup>1</sup> (Tableau 3-1), mais la transformation de Fourier est modifiée en conséquence du domaine de définition temporel fini :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\vec{k}, i\omega_n) &= \int_0^\beta G(\vec{k}, \tau) e^{i\omega_n \tau} d\tau \\ G(\vec{k}, \tau) &= \frac{1}{\beta} \sum_n \mathcal{G}(\vec{k}, i\omega_n) e^{-i\omega_n \tau} \end{aligned} \quad (3-11)$$

Cette modification a pour conséquence l'apparition d'un facteur  $\frac{1}{\beta}$  dans l'expression de la

$$\text{self-energy } \Sigma(\vec{k}, i\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega, \vec{q}} g_{\vec{q}}^2 \cdot \frac{2\omega_{\vec{q}}}{\omega^2 + \omega_{\vec{q}}^2} \times \frac{1}{i\omega_n - i\omega - \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{q}) - \Sigma(\vec{k} - \vec{q}, i\omega_n - i\omega)}.$$

---

<sup>1</sup> On utilise ici les unités atomiques qui permettent d'avoir  $\hbar = 1$ .

	Fonction de Green	Fonction de Matsubara
Propagateur libre (électrons)	$G_0(\vec{k}, E) = \frac{1}{E - \varepsilon_0(\vec{k}) + i\eta}, \eta \rightarrow 0$	$\mathcal{G}_0(\vec{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_0(\vec{k})}$
Propagateur libre (phonons)	$D_0(\vec{q}, \hbar\omega) = \frac{2\omega_{\vec{q}}}{\omega^2 - \omega_{\vec{q}}^2 + i\eta}, \eta \rightarrow 0$	$\mathcal{D}_0(\vec{q}, i\omega) = -\frac{2\omega_{\vec{q}}}{\omega^2 + \omega_{\vec{q}}^2}$
Equation de Dyson	$G(\vec{k}, E) = \frac{1}{E - \varepsilon_0(\vec{k}) - \Sigma(\vec{k}, E) + i\eta}, \eta \rightarrow 0$	$\mathcal{G}(\vec{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_0(\vec{k}) - \Sigma(i\omega_n)}$

Tableau 3-1. Expression des différentes fonctions de Green et de Matsubara.

Une méthode permettant de calculer une somme sur les fréquences  $\omega_p$  [MAHAN'00], adaptée à ce cas en particulier [KRAL'98] permet de simplifier cette expression

$$\Sigma(\vec{k}, i\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\vec{q}} g_{\vec{q}}^2 \cdot \left[ \frac{N_{\vec{q}} + 1 - n(\vec{k} - \vec{q})}{i\omega_n - \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{q}) - i\omega_{\vec{q}} - \Sigma(\vec{k} - \vec{q}, i\omega_n - i\omega_{\vec{q}})} + \frac{N_{\vec{q}} + n(\vec{k} - \vec{q})}{i\omega_n - \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{q}) + i\omega_{\vec{q}} - \Sigma(\vec{k} - \vec{q}, i\omega_n + i\omega_{\vec{q}})} \right] \quad (3-12)$$

où  $N_{\vec{q}} = \frac{1}{e^{\beta\omega_{\vec{q}}} - 1}$  est le nombre de phonons d'énergie  $\omega_{\vec{q}}$  obtenu par la statistique de Bose-Einstein et  $n(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon(\vec{k})} + 1}$  est le nombre d'électrons d'énergie  $\varepsilon(\vec{k})$ , donné par la statistique de Fermi-Dirac.

L'application d'une continuité analytique permet de revenir aux temps et énergies réels. Plus exactement, on considère que la fonction de Matsubara est un cas particulier d'une fonction définie sur le plan complexe ; la fonction définie sur les énergies réelles est alors une restriction de cette fonction globale (Figure 3-2). Le processus consiste donc à appliquer la continuité analytique à la fonction de Matsubara pour retrouver la fonction définie sur le plan complexe ; on restreint ensuite cette fonction en faisant tendre la partie imaginaire des énergies complexes vers 0 [BRUUS'04; MAHAN'00]. Finalement, pour passer d'une fonction de

Matsubara à une fonction de Green standard, il suffit de remplacer la variable  $i\omega$  par la variable  $E + i\eta, \eta \rightarrow 0$ .

On trouve donc finalement :

$$\Sigma(\vec{k}, E) = \sum_{\vec{q}} g_{\vec{q}}^2 \cdot \left[ \frac{N_{\vec{q}} + 1 - n(\vec{k} - \vec{q})}{E - \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{q}) - \hbar\omega_{\vec{q}} - \Sigma(\vec{k} - \vec{q}, E - \hbar\omega_{\vec{q}}) + i\eta} + \frac{N_{\vec{q}} + n(\vec{k} - \vec{q})}{E - \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{q}) + \hbar\omega_{\vec{q}} - \Sigma(\vec{k} - \vec{q}, E + \hbar\omega_{\vec{q}}) + i\eta} \right], \eta \rightarrow 0 \quad (3-13)$$

Cette dernière expression permet de trouver la self-energy par un calcul auto-cohérent.

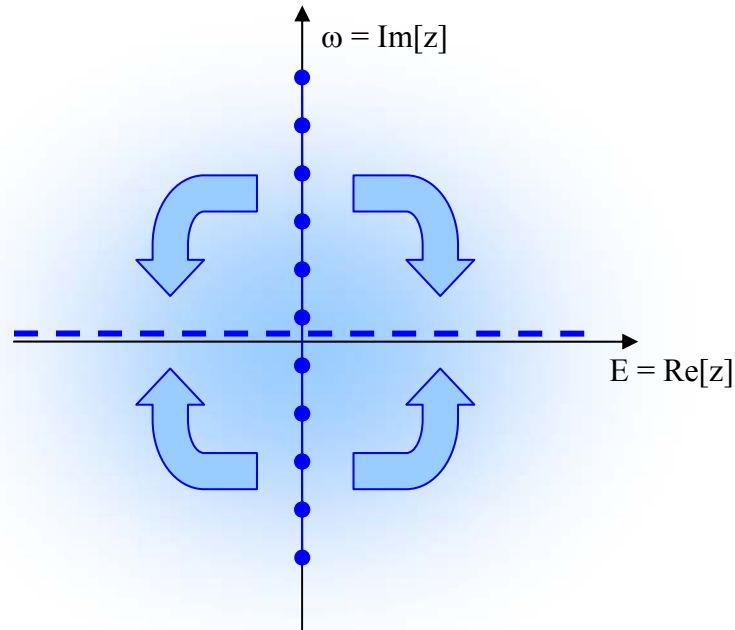


Figure 3-2. Continuité analytique. La fonction définie sur tout le plan complexe peut être restreinte à l'ensemble des imaginaires purs  $i\omega_n$  (points) ou à l'ensemble des nombres complexes dont la partie imaginaire tend vers  $0^+$  (tirets).

### D. Les fonctions spectrales

L'introduction de la *self-energy* implique la prise en compte d'une durée de vie finie sur les niveaux d'énergie. Ceci revient à dire, à travers le principe d'incertitude d'Heisenberg, que l'énergie du niveau n'est pas parfaitement définie : il faut donc généraliser la notion de niveau d'énergie.

La fonction spectrale est l'objet permettant de le faire. Elle est définie par [DATTA'97; KADANOFF'94]

$$A = i[G^R - G^A] = -2\text{Im}[G^R] \quad (3-14)$$

La formulation (3-8) de l'équation de Dyson permet d'obtenir

$$A(\vec{k}, E) = \frac{-2\text{Im}[\Sigma(\vec{k}, E)]}{\left(E - \varepsilon_0(\vec{k}) - \text{Re}[\Sigma(\vec{k}, E)]\right)^2 + \left(\text{Im}[\Sigma(\vec{k}, E)]\right)^2} \quad (3-15)$$

L'expression mathématique de  $A(\vec{k}, E)$  est celle d'une lorentzienne dont le maximum est fixé à  $E = \varepsilon_0(\vec{k}) - \text{Re}[\Sigma(\vec{k}, E)]$  et de largeur  $-2\text{Im}[\Sigma(\vec{k}, E)]$  (Figure 3-3). Cependant, la *self-energy* dépendant de  $E$ , la forme finale de la fonction spectrale a peu de chances de ressembler à une lorentzienne. La propriété  $\int A(\vec{k}, E)dE = 2\pi$ , propre aux fonctions lorentziennes, reste néanmoins vérifiée. La fonction spectrale  $A(\vec{k}, E)$  représente, à un facteur  $2\pi$  près, la densité de probabilité que l'électron de vecteur d'onde  $\vec{k}$  ait une énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$ .

A  $\vec{k}$  fixé, la fonction spectrale  $A(\vec{k}, E)$  correspond au niveau d'énergie d'une particule à propagation libre d'énergie  $\varepsilon_0(\vec{k})$  « élargi ». La densité d'états s'exprime

$$\text{DOS}(E) = \frac{1}{2\pi} \int A(\vec{k}, E) d\vec{k} \quad (3-16)$$

Si on fait tendre la self-energy vers 0, c'est-à-dire si on élimine les interactions du système, la fonction spectrale tend vers une fonction  $2\pi\delta(E - \epsilon_0)$ , soit, à un facteur  $2\pi$  près, au niveau infiniment fin initial.

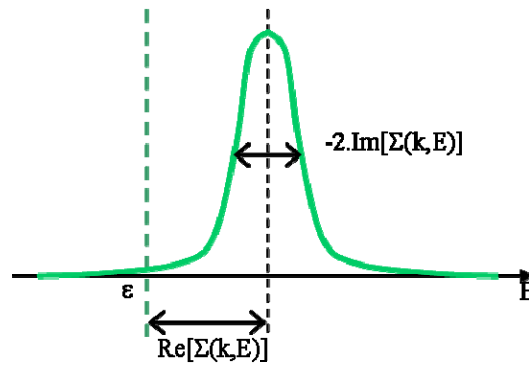


Figure 3-3. Représentation schématique d'une fonction spectrale.

### III. L'ÉLARGISSEMENT PAR COLLISION DANS LES BOITES QUANTIQUES

Le collisional broadening, exprimé par les fonctions spectrales, permet de déterminer précisément les fréquences d'interaction électron-phonon et des fréquences de transfert tunnel d'un nanocristal à l'autre. Les fonctions spectrales (3-15) ont été mises en place pour un cristal massif. Ce formalisme doit être adapté au cas des nanocristaux de silicium.

#### *A. Adaptation du formalisme aux boîtes quantiques*

##### **1. Formulation de la self-energy et des fonctions spectrales**

Dans un point quantique, la notion de vecteur d'onde n'a plus de sens. Au lieu de bandes d'énergie, on est en présence de niveaux d'énergie discrets. Il faut donc remplacer dans toutes les expressions vues précédemment les relations de dispersion  $\varepsilon(\vec{k})$  par des niveaux discrets  $\varepsilon_j$ , et les intégrales sur les vecteurs d'onde deviennent des sommes discrètes sur les niveaux  $j$ . Dans le cas des phonons, la relation de dispersion discrète (suite à l'application des conditions aux limites de Born-Von Kármán)  $\omega_{\vec{q}}$  devient une série de niveaux discrets également  $\omega_p$ .

Dans toute la suite on ne considèrera l'interaction possible qu'avec un phonon à la fois. Il n'est donc pas nécessaire de calculer une somme sur les fréquences de phonons. L'expression (3-13) de la self-energy devient

$$\Sigma_p(E) = \sum_j g_p^2 \left[ \frac{N_p + 1 - n_j}{E - \varepsilon_j - \hbar\omega_p - \Sigma_p(E - \hbar\omega_p) + i\eta} + \frac{N_p + n_j}{E - \varepsilon_j + \hbar\omega_p - \Sigma_p(E + \hbar\omega_p) + i\eta} \right], \eta \rightarrow 0 \quad (3-17)$$

Etant donné le faible nombre d'électrons dans les nanocristaux, il n'est plus possible d'appliquer la statistique de Fermi-Dirac pour calculer le nombre d'électrons sur le niveau  $j$ ,  $n_j$  : ce nombre est un entier compris entre 0 et 12, du fait des dégénérescences dues aux 6 vallées du silicium et au spin. Le nombre de phonons, lui, est toujours donné par la statistique

de Bose-Einstein  $N_p = \frac{1}{e^{\beta\omega_p} - 1}$ . Les fonctions spectrales, que nous cherchons à calculer, prennent la forme

$$A_j^p(E) = \frac{-2 \operatorname{Im}[\Sigma_p(E)]}{(E - \varepsilon_j - \operatorname{Re}[\Sigma_p(E)])^2 + (\operatorname{Im}[\Sigma_p(E)])^2} \quad (3-18)$$

La grandeur  $A_j^p(E)$  représente, à un facteur  $2\pi$  près, la densité de probabilité que l'électron sur le niveau  $j$  en présence du phonon de mode  $p$  ait une énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$ .

## 2. Potentiel de déformation et couplage

L'expression (3-17) permet de calculer la self-energy de manière auto-cohérente. Cette expression requiert la connaissance du couplage électron/phonon, c'est-à-dire le carré de l'élément de matrice décrivant l'interaction entre les électrons et les phonons.

De tels termes de couplage sont fréquemment utilisés. Leur expression dépend du type de phonon (acoustique ou optique) ainsi que du mode de couplage (polaire ou non). Dans le cas du silicium massif, les termes de couplage (uniquement non polaires) correspondant aux phonons utilisent une approximation de la relation de dispersion : elle est proportionnelle au vecteur d'onde pour les phonons acoustiques et constante pour les phonons optiques. Ainsi, le terme de couplage dépend linéairement du vecteur d'onde dans le premier cas et n'en dépend pas dans le deuxième cas. L'absence de vecteur d'onde dans les nanocristaux conduit tout naturellement à choisir une expression de terme de couplage optique [MAHAN'00] :

$$g_p^2 = \frac{D_p^2 \hbar}{2\rho\omega_p V} \quad (3-19)$$

où  $\rho$  est la densité du silicium (prise identique au silicium massif),  $V$  le volume du nanocristal et  $D_p$  le potentiel de déformation.

Le potentiel de déformation représente la variation d'énergie due au déplacement des atomes sous l'influence d'un phonon [BARDEEN'50; HARRISON'56]. Il est possible de le calculer en déterminant, par un calcul type liaisons fortes par exemple, les énergies des

électrons en déplaçant les atomes. Il est aussi possible d'approcher le potentiel de déformation dans une nanostructure par une fonction linéaire de la fréquence [UNO'05] : un phonon de grande fréquence est supposé avoir des caractéristiques proches de celles d'un phonon optique, et donc le même potentiel de déformation. L'expression approximative du potentiel de déformation pour un phonon de mode p a donc été choisie comme

$$D_p = \frac{\omega_p}{\omega_{\max}} D_{\text{opt}} \quad (3-20)$$

avec le potentiel de déformation pour les phonons optiques dans le silicium massif égal à  $D_{\text{opt}} = 3,4 \cdot 10^8$  eV/cm [DOLLFUS'97].

### 3. Niveaux d'énergie des électrons

Le calcul auto-cohérent de la self-energy ne peut être effectué sans connaître les niveaux d'énergie non perturbée des électrons  $\varepsilon_j$ . Pour cela, le travail effectué par J. Sée au cours de sa thèse a été utilisé. La structure électronique des nanocristaux de silicium polarisés a précédemment été calculée par la méthode de Hartree, pour des nanocristaux de rayon supérieur à 1 nm (au-dessous de ce seuil, l'approximation de la masse effective n'est plus adéquate). La structure électronique du nanocristal, dans le cas où on tient compte d'une polarisation, dépend de son environnement : il faut donc effectuer le calcul, non pas pour une sphère seule, mais pour une sphère entourée d'oxyde, en spécifiant l'épaisseur des barrières tunnel. Les niveaux d'énergie obtenus dépendent de la structure du système (dimensions de la boîte, épaisseur des barrières d'oxyde), de la polarisation, et du nombre d'électrons dans la boîte [SEE'03a; SEE'03b; '04].

L'étude des interactions électron/phonon impose de tenir compte du niveau fondamental et du niveau excité dans la boîte. Les énergies de ces niveaux dans une boîte quantique non polarisée en fonction de son rayon, dans le cas où il n'y a qu'un électron dans la boîte, sont tracées sur la Figure 3-4. L'ajout d'un électron, comme le montre la Figure 3-5, se traduit par une simple translation des niveaux sans modifier de manière significative l'écart entre eux. La Figure 3-6 donne l'influence de la polarisation sur les niveaux d'énergie d'un nanocristal de rayon 1,7 nm entouré de barrières d'oxyde de 1,5 nm à gauche comme à droite : la polarisation se traduit elle aussi par une translation avec un décalage dépendant de la dimension du nanocristal et des épaisseurs des barrières.



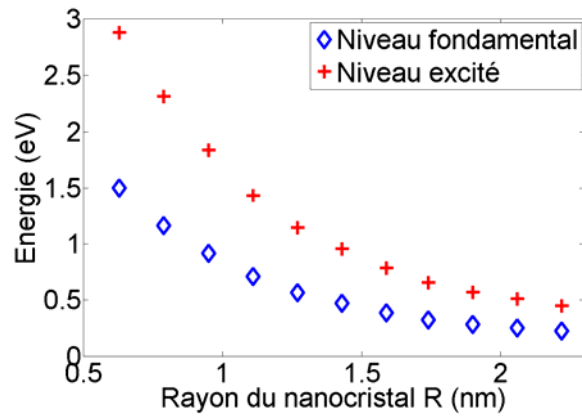


Figure 3-4. Energies des niveaux fondamental et excité en fonction du rayon du nanocristal pour des boîtes quantiques non polarisées ne contenant qu'un électron (d'après [SEE'03a]).

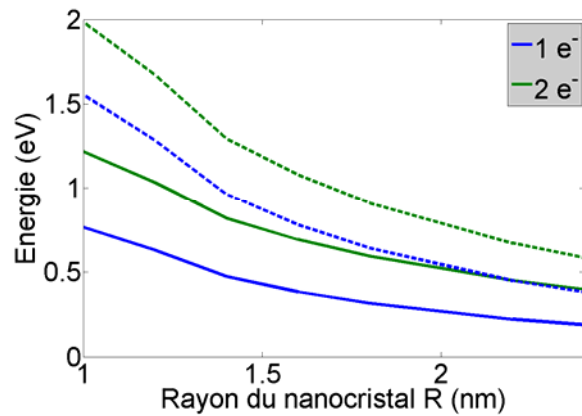


Figure 3-5. Energies des niveaux fondamental et excité en fonction du rayon du nanocristal pour des boîtes quantiques contenant 1 électron (bleu) et 2 électrons (vert). Les niveaux fondamentaux sont en traits pleins, les niveaux excités en pointillés (d'après [SEE'03a]).

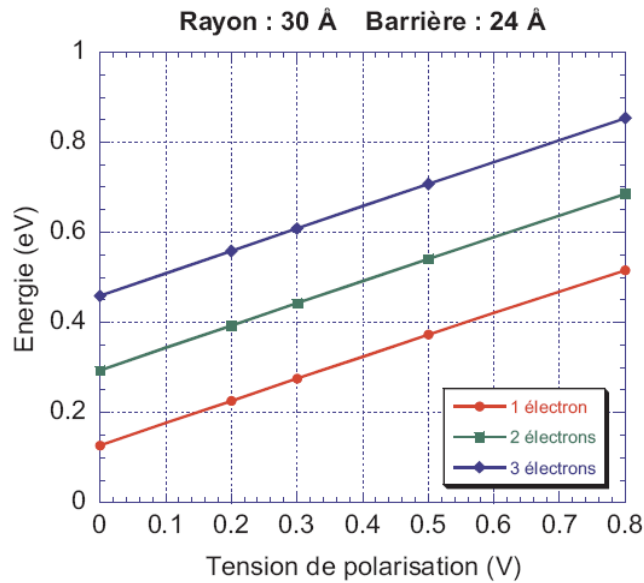


Figure 3-6. Energies du niveau fondamental en fonction de la polarisation, pour une boîte quantique polarisée de rayon 3 nm et contenant 1, 2 ou 3 électrons. L'épaisseur des barrières d'oxyde est 2,4 nm [SEE'06b].

## B. Fonctions spectrales obtenues

La self-energy a été calculée pour des nanocristaux de dimensions comparables à ceux étudiés au chapitre 2. Dans tous les cas, on a considéré deux niveaux d'énergie (le niveau fondamental noté 0 et un niveau excité noté 1) entre lesquels un électron peut transiter ( $n_j = 0,1$ ). La somme dans (3-17) ne contient donc que quatre termes, ce qui simplifie grandement le calcul auto-cohérent de la *self-energy*.

### 1. Forme générale des fonctions spectrales

La DOS obtenue en fixant arbitrairement les niveaux d'énergie à  $\varepsilon_0 = 0$  meV et  $\varepsilon_1 = 100$  meV, la fréquence du phonon à 4 THz (soit une énergie de 16 meV), la température à 300 K ainsi que le rayon du nanocristal à 1,4 nm est représentée sur la Figure 3-7. On voit apparaître six pics, au lieu des deux (un pour le niveau fondamental, un pour le niveau excité) attendus. Chaque fonction spectrale comporte un pic principal et plusieurs pics secondaires ou satellites. L'écart entre l'énergie sur laquelle ces satellites sont positionnés et l'énergie du pic

principal est égal à un multiple de l'énergie de phonon (Figure 3-8). Les satellites situés à des énergies nécessitant de compter plus d'une fois l'énergie de phonon ont une amplitude très faible ; ils ne sont pas visibles sur la Figure 3-8 et la Figure 3-7 mais un tracé du logarithme de la fonction spectrale du niveau fondamental (Figure 3-9), calculée dans les mêmes conditions que la Figure 3-7 permet de les mettre en évidence. De tels satellites ont été observés dans les résultats de calculs similaires effectués dans des matériaux III-V [KRAL'98; SEEBECK'05; STAUBER'00].

Ainsi, si un électron a initialement une énergie correspondant à celle du pic principal (soit approximativement celle du niveau infiniment fin  $\varepsilon$ ), il a une probabilité, faible mais non négligeable, d'interagir avec un phonon et de passer sur un satellite. De même, un électron initialement sur un satellite peut passer sur un autre satellite.

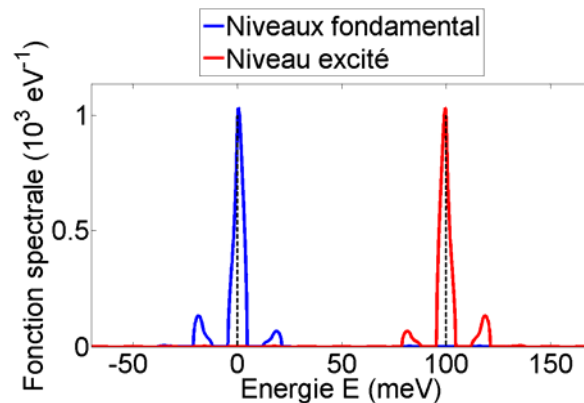


Figure 3-7. Fonctions spectrales des deux niveaux, calculées avec  $\varepsilon_0 = 0 \text{ meV}$  et  $\varepsilon_1 = 100 \text{ meV}$ , à  $T = 300 \text{ K}$  pour un nanocristal de rayon  $R = 1 \text{ nm}$  et un phonon de fréquence  $\nu = 4 \text{ THz}$ .

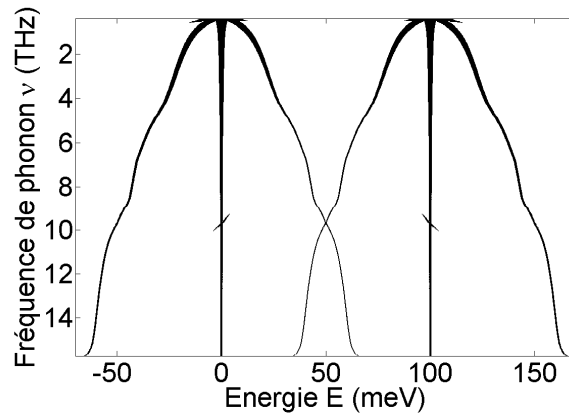


Figure 3-8. DOS obtenue pour un nanocristal de rayon  $R = 1,4 \text{ nm}$ , en fonction de la fréquence du phonon considéré et de l'énergie avec  $\varepsilon_0 = 0 \text{ meV}$  et  $\varepsilon_1 = 100 \text{ meV}$ , pour une température prise à  $T = 300 \text{ K}$ . Les points noirs indiquent les valeurs d'énergie et de fréquence de phonon pour lesquelles la DOS est supérieure à un millièème de son maximum.

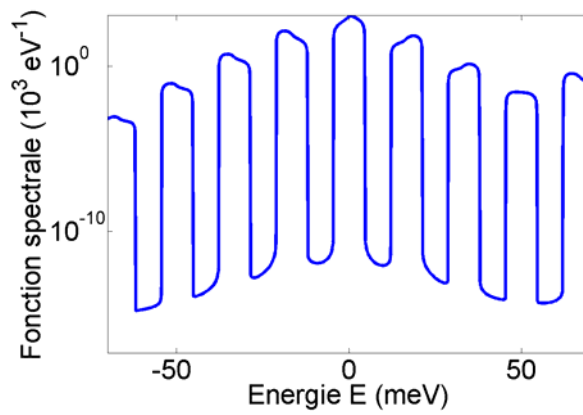


Figure 3-9. Logarithme de la fonction spectrale du niveau fondamental calculée dans les mêmes conditions qu'à la Figure 3-7. La fréquence du phonon est de  $4 \text{ THz}$ .

## 2. Influence des différents paramètres

Lorsque la fréquence du phonon augmente, les satellites s'éloignent du pic principal, et l'élargissement du niveau décroît (Figure 3-10) car le couplage  $g_p = \sqrt{\frac{D_p^2 \hbar}{2\rho\omega_p V}}$  décroît. Le temps de vie sur le niveau augmente donc. L'augmentation du rayon du nanocristal, et donc de son volume  $V$ , a le même effet sur les fonctions spectrales (Figure 3-11). La diminution de la température fait diminuer le nombre de phonons exprimé par  $N_p = \frac{1}{e^{\beta\omega_p} - 1}$ , ce qui provoque une augmentation de la durée de vie sur le niveau et donc un affinement de la fonction spectrale (Figure 3-12).

Toutes les fonctions spectrales précédentes ont été calculées en choisissant  $n_0 = 1$  et  $n_1 = 0$ , c'est-à-dire que l'électron est considéré comme étant sur le niveau fondamental. Le même tracé peut être effectué en positionnant l'électron sur le niveau excité (Figure 3-13). L'amplitude des satellites est alors modifiée : quel que soit le niveau sur lequel se trouve l'électron, il lui sera plus facile de passer sur un satellite d'énergie inférieure. Autrement dit, l'émission d'un phonon est plus probable que l'absorption d'un phonon. Cette propriété est incluse dans l'équation (3-17) dans l'emploi des facteurs  $N_p$  et  $N_p + 1$  au numérateur de chaque fraction rationnelle.

Les énergies propres ont dans ces exemples été arbitrairement fixées. Si l'on inclut dans le calcul de la *self-energy* les énergies obtenues par résolution des équations couplées de Schrödinger et Poisson (Figure 3-4), les fonctions spectrales sont plus écartées, mais leur forme ne change pas (Figure 3-14). L'énergie propre ne conditionne que la position de la fonction spectrale, pas sa forme. La fonction spectrale d'une boîte quantique polarisée est celle d'une boîte quantique non polarisée, décalée par cette polarisation (Figure 3-15). Il est donc inutile de calculer la fonction spectrale pour chaque polarisation : un calcul à polarisation nulle suffira, et une simple translation permettra de déduire la fonction spectrale polarisée de la fonction spectrale non polarisée.

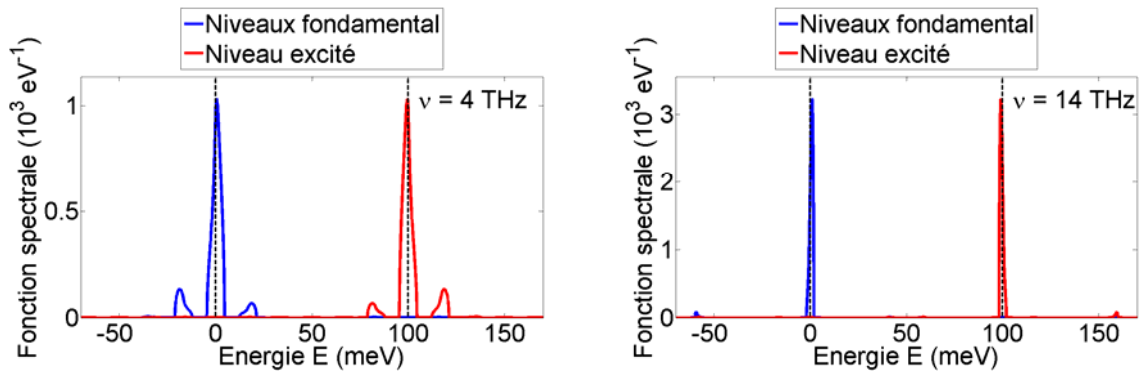


Figure 3-10. Fonctions spectrales calculées dans les mêmes conditions qu'à la Figure 3-7, pour deux fréquences de phonon.

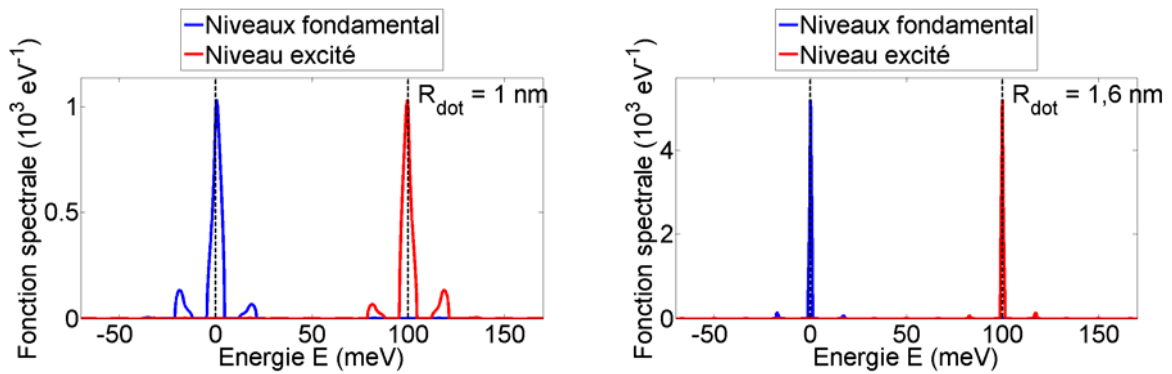


Figure 3-11. Fonctions spectrales calculées dans les mêmes conditions qu'à la Figure 3-7, pour deux nanocristaux de rayons différents.

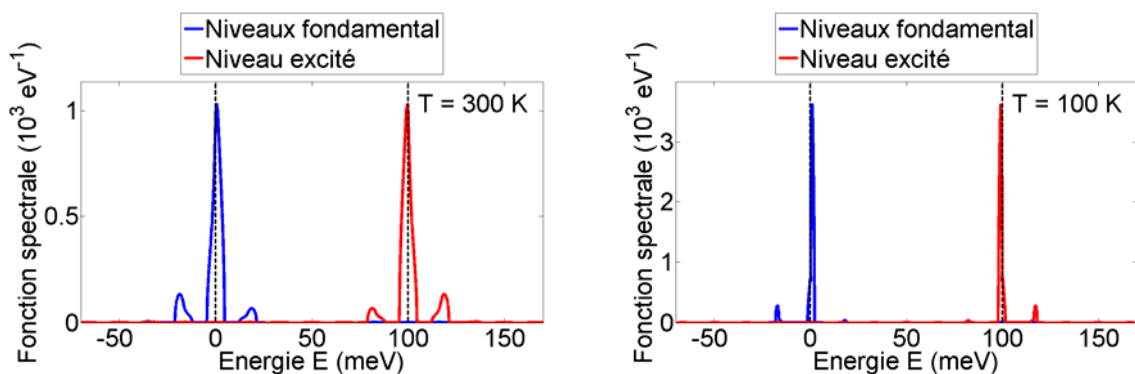


Figure 3-12. Fonctions spectrales calculées dans les mêmes conditions qu'à la Figure 3-7, pour deux températures.

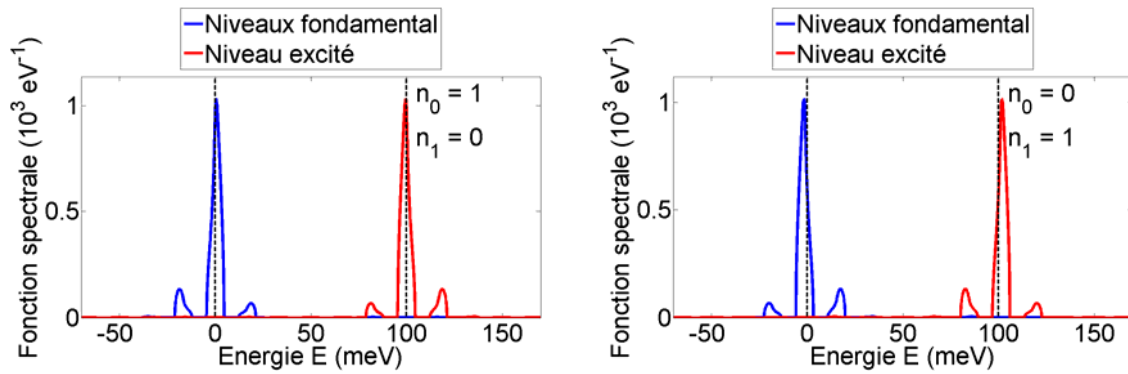


Figure 3-13. Fonctions spectrales calculées dans les mêmes conditions qu'à la Figure 3-7, en considérant que l'électron est sur le niveau fondamental (en haut) ou sur le niveau excité (en bas).

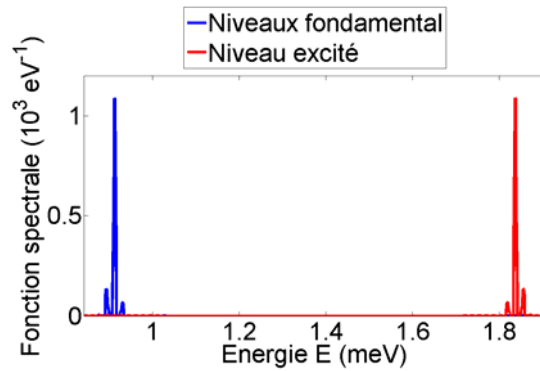


Figure 3-14. Fonctions spectrales des deux niveaux, calculées à  $T = 300\text{ K}$  pour un nanocristal de rayon  $R = 1\text{ nm}$  et un phonon de fréquence  $\nu = 4\text{ THz}$ , avec des niveaux d'énergies calculés.

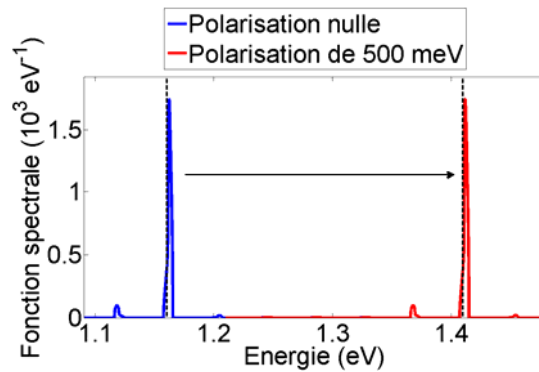


Figure 3-15. Fonction spectrale du niveau fondamental d'un nanocristal de rayon  $R = 0,8\text{nm}$ , calculée à  $T = 300\text{K}$  et un phonon de fréquence  $\nu = 4\text{THz}$ , à polarisation nulle (bleu) et à une polarisation de  $100\text{meV}$  (rouge).

Lorsque l'on calcule la fonction spectrale pour un nanocristal de petite taille, avec un phonon de haute fréquence et à basse température, on obtient des pics très fins mais très écartés. Ceci implique d'effectuer le calcul à partir d'un maillage en énergie très fin (pour bien rendre compte des pics) sur une grande plage d'énergie (pour faire apparaître les deux pics et au moins les premiers satellites). Les fonctions obtenues devront donc être stockées dans des tableaux occupant une importante taille en mémoire, ce qui peut devenir très gênant si l'on traite un grand nombre de cas de figure.



## IV. L'INTERACTION ELECTRON-PHONON DANS UN NANOCRISTAL DE SILICIUM

Les fréquences d'interaction électron-phonon doivent être calculées et comparées aux fréquences de transfert tunnel pour confirmer le caractère séquentiel du transport électronique dans les dispositifs à nanocristal de silicium.

De manière générale, le calcul des fréquences de transition est effectué en appliquant la règle d'or de Fermi. Il s'agit d'un traitement perturbatif des interactions [COHEN-TANNOUDJI'73], pour lequel on considère que les niveaux d'énergie électronique sont infiniment fins. Son expression doit ainsi être adaptée.

### *A. Densité spectrale*

La règle d'or de Fermi, utilisée de manière standard avec des niveaux infiniment fins, permet d'obtenir la fréquence à laquelle un électron passe d'un niveau initial  $i$  à un niveau final  $f$ , en interagissant avec un phonon de mode  $p$  :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} g_p^2 \left( N_p \mp \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f \pm \hbar \nu_p) \quad (3-21)$$

La fréquence d'interaction totale pour un électron sur le niveau initial  $i$  est déterminée en calculant la somme sur les états finaux des fréquences d'interactions

$$\Gamma_i = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f,p} g_p^2 \left( N_p \mp \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f \pm \hbar \nu_p) \quad (3-22)$$

Ces relations utilisent une fonction  $\delta$  pour tenir compte de la conservation de l'énergie. Dans notre cas, l'expression (3-22) doit être modifiée pour tenir compte de l'incertitude sur l'énergie. La fonction  $\delta$  doit ainsi être remplacée par une densité spectrale exprimant la somme des probabilités de passage [KIM'87; REGGIANI'87]

$$K_{i \rightarrow f}^{\pm p} = \frac{1}{2\pi} \int A_i^p(E) A_f^p(E \pm \hbar \nu_p) dE \quad (3-23)$$

Chaque probabilité de passage  $A_i^p(E)A_f^p(E \pm hv_p)dE$  est le produit de la probabilité d'avoir un état sur le niveau initial à l'énergie  $E$  et un état sur le niveau final à l'énergie  $E \pm hv_p$  (Figure 3-16). La règle d'or de Fermi modifiée que l'on utilise est donc :

$$\Gamma_i = \sum_{f,p} \frac{g_p^2}{\hbar} \left( N_p \mp \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \int A_i^p(E) A_f^p(E \pm hv_p) dE \quad (3-24)$$

On peut remarquer que cette expression autorise la prise en compte d'interactions où la particule ne change pas de niveau ( $i = f$ ). La particule peut en effet interagir avec un phonon et passer du pic principal vers un satellite par exemple.

Une autre grandeur intéressante à étudier est le temps de vie de la particule sur les niveaux. Il est calculé en prenant l'inverse de la somme sur les états finaux (différents des états initiaux) des fréquences d'interactions

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_{f \neq i,p} \frac{g_p^2}{\hbar} \left( N_p \mp \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) K_{i \rightarrow f}^{\pm p}} \quad (3-25)$$

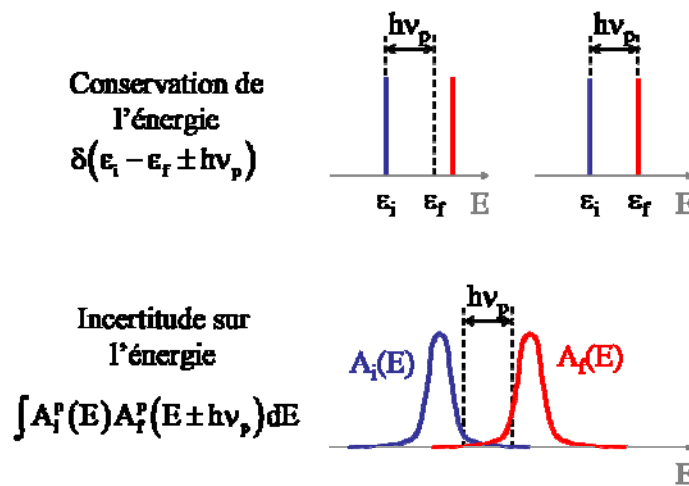


Figure 3-16. Principe du calcul de la densité spectrale.

## ***B. Fréquences d'interactions obtenues***

Les expressions (3-24) et (3-25) permettent d'obtenir les fréquences d'interaction et les temps de vie sur les niveaux. Elles ont été appliquées, dans un premier temps, à un nanocristal fictif dans lequel les niveaux d'énergie étaient arbitrairement fixés, puis, dans un deuxième temps, à un cas plus réaliste dans lequel les niveaux d'énergie ont été calculés à l'aide du modèle de J. Sée [SEE'03a; SEE'04]. Ce second calcul nécessitant de sauvegarder une quantité trop importante de données, il a été simplifié. Ce calcul simplifié a permis d'obtenir les fréquences d'interaction voulues pour des températures variables.

### **1. Avec une différence d'énergie variable**

Fixer arbitrairement la différence d'énergie permet d'observer les variations des fréquences d'interaction et des temps de vie sur les niveaux en fonction de cette différence d'énergie. Il s'agit d'un test pour le modèle : lorsque la différence d'énergie augmente, les temps de vie sur les niveaux doivent augmenter car si les niveaux s'éloignent l'un de l'autre, le transfert devient plus difficile. L'observation des temps de vie doit également établir que le niveau fondamental est plus stable (c'est-à-dire avec un temps de vie plus long) que le niveau excité.

La Figure 3-17 donne les résultats en fonction de la différence d'énergie à 300 K. Les temps de vie sur les niveaux croissent effectivement avec la différence d'énergie. Cette tendance est due à la décroissance de la densité spectrale (3-23) : plus les niveaux s'éloignent, plus les fonctions spectrales s'éloignent et les produits à intégrer diminuent. Les temps de vie sont plus élevés sur le niveau fondamental que sur le niveau excité : le niveau fondamental est bien plus stable.

Le modèle donne donc des résultats cohérents avec la physique du système. Par ailleurs, les fréquences d'interaction sont de l'ordre de  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

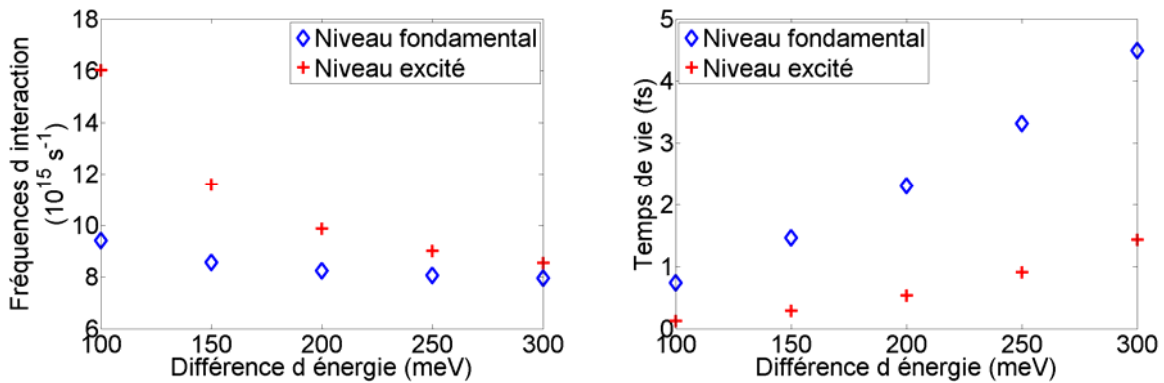


Figure 3-17. Fréquences d'interaction (à gauche) et temps de vie (à droite) sur les niveaux d'énergie en fonction de la différence d'énergie pour un nanocristal de rayon  $R = 1,4 \text{ nm}$ , à  $300 \text{ K}$ .

## 2. Avec une différence d'énergie calculée

En utilisant des niveaux d'énergie calculés, les fréquences d'interaction diminuent tout en restant dans le même ordre de grandeur. Les temps de vie sont toujours plus élevés sur le niveau fondamental que sur le niveau excité.

La Figure 3-18 montre les fréquences d'interaction et les temps de vie calculés en fonction du rayon du nanocristal à  $300 \text{ K}$ . Pour des nanocristaux de très faible rayon, les fréquences d'interaction sont croissantes, tandis que pour des nanocristaux de plus grandes dimensions, elles sont décroissantes. Ceci est le résultat de deux phénomènes aux effets opposés entrant en concurrence : l'augmentation du nombre d'atomes  $N_{\text{dot}}$  dans le nanocristal entraîne une augmentation du nombre de modes de phonons  $3N_{\text{dot}}$ , tendant à augmenter les fréquences d'interaction, et l'augmentation du volume se traduit par une diminution du couplage électron-phonon, ce qui entraîne la diminution de ces fréquences.

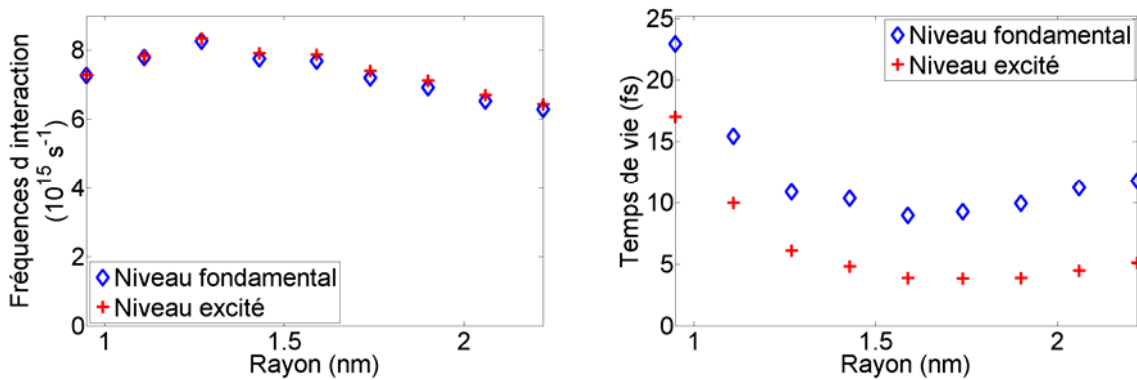


Figure 3-18. Fréquences d'interaction (à gauche) et temps de vie (à droite) sur les niveaux d'énergie en fonction du rayon du nanocristal, à 300 K.

Les fréquences d'interaction sont bien plus élevées et bien moins éloignées d'un niveau à l'autre que l'inverse des temps de vie. Pour déterminer l'origine de ces différences, on a tracé sur la Figure 3-19 les fréquences d'interaction en détaillant le type de transition (le niveau fondamental est noté 0 et le niveau excité 1). Cette différence est due aux fréquences d'interaction sans changement de niveau ( $0 \rightarrow 0$  et  $1 \rightarrow 1$ ) ; ces interactions sont majoritaires dans les nanocristaux. La symétrie des fonctions spectrales pour les deux niveaux entraîne des fréquences d'interactions proches pour les transitions  $0 \rightarrow 0$  et  $1 \rightarrow 1$  ; le léger écartement entre les fréquences d'interaction de la Figure 3-18 n'est provoqué que par l'écartement des fréquences d'interaction  $0 \rightarrow 1$  et  $1 \rightarrow 0$ . Lorsque le rayon du nanocristal augmente, les niveaux d'énergie se rapprochent, et les fréquences d'interaction avec changement de niveau ( $0 \rightarrow 1$  et  $1 \rightarrow 0$ ) augmentent, tout en restant faibles par rapport aux interactions sans changement de niveau ( $0 \rightarrow 0$  et  $1 \rightarrow 1$ ).

Ces fréquences d'interaction ont été calculées pour une température de 300 K, c'est-à-dire avec des fonctions spectrales relativement larges. Baisser la température a pour effet d'amincir les pics des fonctions spectrales (Figure 3-12). Il faut donc calculer les fonctions spectrales sur des plages d'énergie assez grandes pour couvrir la différence d'énergie et les premiers satellites, avec un maillage assez fin pour conserver plusieurs points par pic. Les espaces mémoires requis pour de tels calculs sont très élevés.

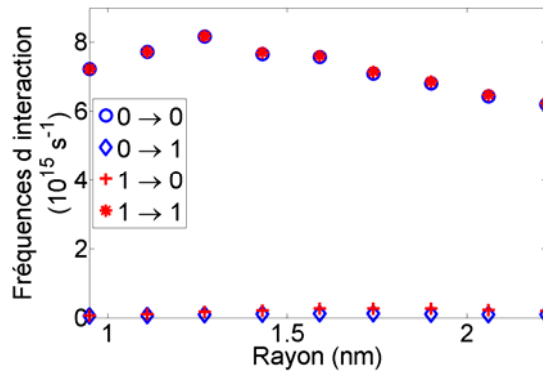


Figure 3-19. Fréquences d'interaction détaillées selon le type d'interaction en fonction du rayon du nanocristal, à 300 K. Le niveau fondamental est noté 0, le niveau excité 1.

### 3. Simplification et étude en température

Les fréquences d'interaction avec changement de niveau étant faibles devant les fréquences d'interaction sans changement de niveau, un modèle simplifié a été considéré. Dans ce modèle, on ne considère plus que le niveau fondamental, et la seule transition possible est la transition  $0 \rightarrow 0$ . Avec un seul niveau, la plage d'énergie sur laquelle les fonctions spectrales doivent être calculées est beaucoup plus petite, ce qui permet l'utilisation d'un maillage plus resserré tout en conservant des espaces mémoires relativement réduits. Les fréquences d'interaction obtenues avec ce modèle sont comparées avec les fréquences de transition  $0 \rightarrow 0$  calculées en tenant compte du niveau excité (Figure 3-20). L'erreur commise est inférieure à 2,5 %.

Les fréquences d'interaction ont été calculées avec ce modèle, pour des températures décroissantes (Figure 3-21). Elles décroissent avec la température, suite à la diminution du nombre de phonons, mais restent de l'ordre de  $10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

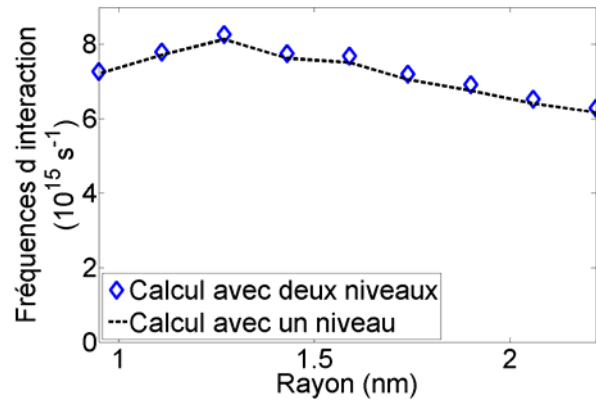


Figure 3-20. Fréquences d'interaction calculées en considérant un niveau fondamental et un niveau excité (symboles) et le niveau fondamental uniquement (pointillés).

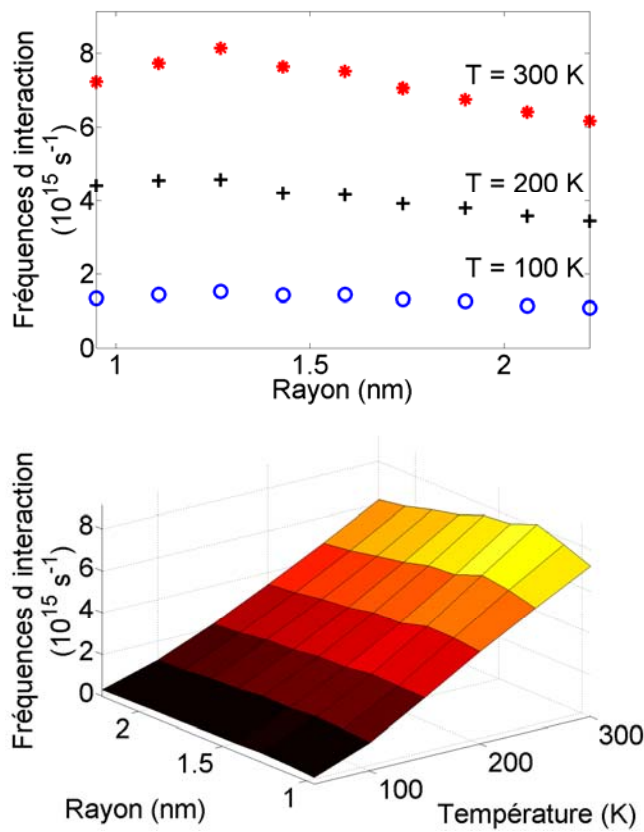


Figure 3-21. Fréquences d'interaction en fonction du rayon du nanocristal et de la température.

### C. Comparaison avec les fréquences de transfert tunnel

Les fréquences de transfert tunnel entre une électrode et une boîte quantique polarisée ont été calculées avec le modèle de J. Sée [SEE'06a]. Elles sont de la forme

$$\begin{aligned}\Gamma_{G \rightarrow \text{dot}} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i |M_G(\varepsilon_i)|^2 \rho_G(\varepsilon_i) l(\varepsilon_i) f_G(\varepsilon_i) \\ \Gamma_{\text{dot} \rightarrow D} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i |M_D(\varepsilon_i)|^2 \rho_D(\varepsilon_i) g(\varepsilon_i) [1 - f_D(\varepsilon_i)]\end{aligned}\quad (3-26)$$

où les éléments de matrice  $M_G(\varepsilon_i)$  et  $M_D(\varepsilon_i)$  sont donnés par (1-21). Les fréquences obtenues à 300 K en considérant un nanocristal de rayon 2,2 nm, entouré de barrières de 1,5 nm d'épaisseur sont tracées sur la Figure 3-22. Elles sont bien plus faibles que les fréquences d'interaction électron-phonon : les phonons présentent donc un couplage avec les électrons largement assez fort pour briser la cohérence de phase de ces derniers avant qu'ils puissent quitter le nanocristal. La probabilité qu'un électron puisse quitter le nanocristal sans avoir subi une interaction est très faible et le transport cohérent est négligeable dans de tels dispositifs.

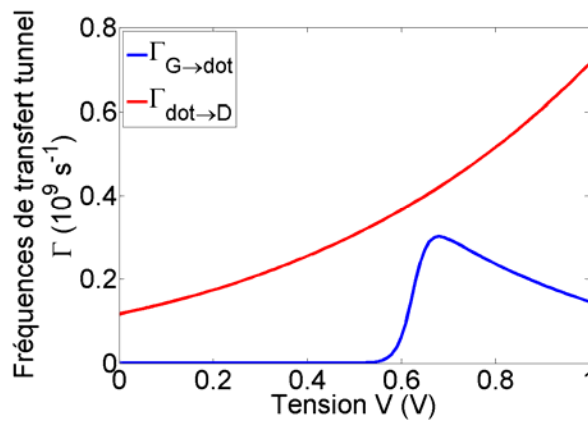


Figure 3-22. Fréquences de transfert tunnel pour un dispositif comprenant un nanocristal de rayon 2,2 nm, entouré de barrières de 1,5 nm d'épaisseur, à 300 K. Dans le cas des fréquences  $\Gamma_{\text{dot} \rightarrow D}$ , la boîte quantique contient initialement un électron ; elle est initialement vide dans le cas de la fréquence  $\Gamma_{G \rightarrow \text{dot}}$ .



## V. TRANSFERT TUNNEL ENTRE DEUX NANOCRISTAUX

Puisque le transport est bien séquentiel dans les dispositifs comprenant un nanocristal, le modèle de transport séquentiel peut être adapté pour des dispositifs comprenant deux nanocristaux. Pour modéliser de tels dispositifs, il est impératif de tenir compte de la largeur finie des niveaux d'énergie électronique. Les fonctions spectrales calculées dans la partie précédente ont donc été réutilisées.

De la même manière que dans le cas des dispositifs à un nanocristal, il faut calculer dans un premier temps la structure électronique des nanocristaux. Il faut ensuite déterminer les fréquences de transfert tunnel puis les utiliser pour simuler le courant grâce à un algorithme mêlant une méthode de type Monte-Carlo à la méthode de l'équation maîtresse.

Les dispositifs considérés ici contiennent deux nanocristaux de rayon  $R_1$  et  $R_2$ , séparés par une barrière de largeur  $l$  et de hauteur  $V_{\text{conf}}$ . A gauche et à droite se trouvent les électrodes de niveaux de Fermi respectifs  $E_{FG}$  et  $E_{FD}$ , séparées des nanocristaux par des barrières de largeurs respectives  $b_1$  et  $b_2$ . Les potentiels au milieu des barrières, qui sont utiles au calcul des fréquences, sont notés  $E_{0G}$  et  $E_{0D}$  (Figure 3-23). Les niveaux fondamentaux dans le nanocristal  $i$  contenant  $n$  électrons sont notés  $\varepsilon_i(n)$ .

### *A. Potentiel de polarisation*

Dans un souci de simplification, on cherche à utiliser les programmes de J. Sée permettant de déterminer la structure électronique des boîtes quantiques polarisées. Il faut donc déterminer la différence de potentiel qui est appliquée aux bornes de chaque structure barrière/nanocristal/barrière en fonction de la polarisation totale  $V$  du dispositif (Figure 3-23 et Figure 3-24).

Ces deux différences de potentiel, notées  $V_1$  et  $V_2$ , sont calculées à partir du potentiel de polarisation  $V_{\text{pol}}$  du dispositif, par  $V_1 = -\frac{E_{\text{pol}}(x_1) - E_{\text{pol}}(1/2)}{e}$ ;  $V_2 = -\frac{E_{\text{pol}}(-1/2) - E_{\text{pol}}(x_2)}{e}$ .

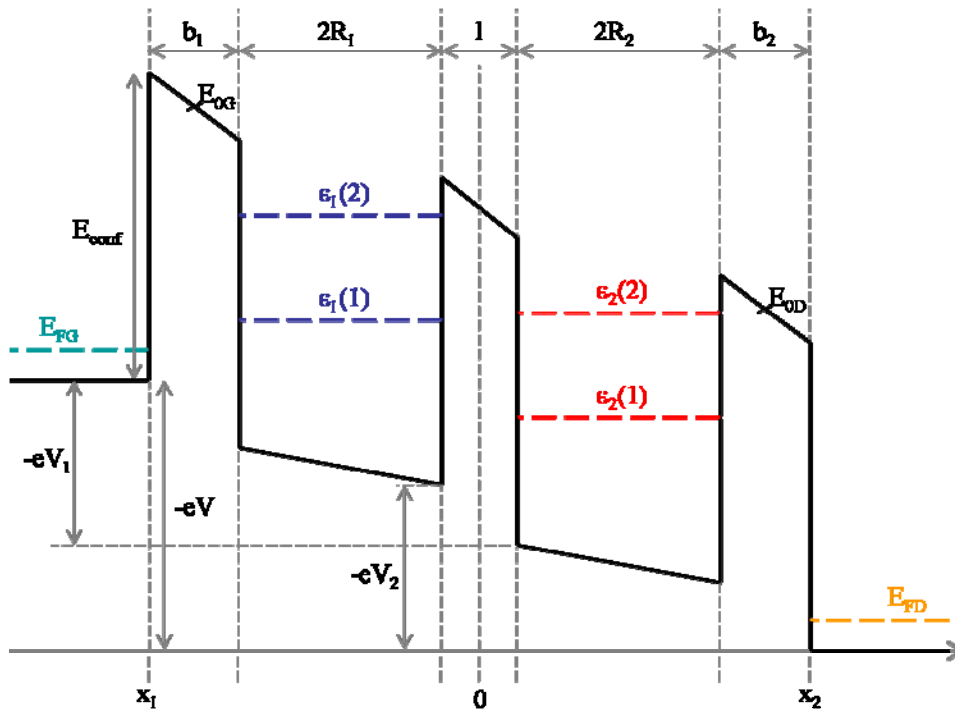


Figure 3-23. Niveaux d'énergie dans un dispositif polarisé comprenant deux nanocristaux de rayon  $R_1$  et  $R_2$  et trois barrières tunnel d'épaisseur  $b_1$ ,  $l$  et  $b_2$ .

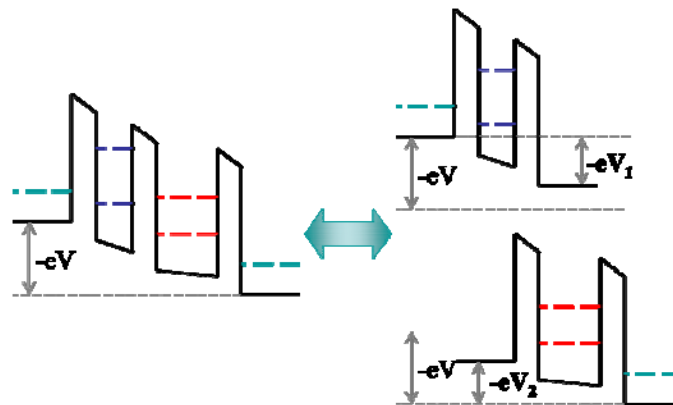


Figure 3-24. Polarisation de chaque boîte quantique en fonction de la polarisation totale du dispositif  $V$ .

En traitant le problème en une dimension et en notant  $\varepsilon(x)$  la constante diélectrique en chaque point du dispositif ( $\varepsilon(x) = \varepsilon_{\text{Si}}$  dans les nanocristaux,  $\varepsilon(x) = \varepsilon_{\text{SiO}_2}$  dans l'isolant), le potentiel  $E_{\text{pol}}(x)$  s'obtient en résolvant l'équation de Poisson  $\varepsilon(x)\varepsilon_0 \frac{d^2 E_{\text{pol}}(x)}{dx^2} = 0$  avec les conditions aux limites  $E_{\text{pol}}(x_1) = -eV$ ;  $E_{\text{pol}}(x_2) = 0$ .

L'expression du potentiel de polarisation dans chaque partie du dispositif est résumée dans le Tableau 3-2. Les différences de potentiel se trouvent ainsi facilement

$$V_1 = V \frac{b_1 + 1 + 2 \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} R_1}{b_1 + b_2 + 1 + 2 \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} (R_1 + R_2)}; V_2 = V \frac{b_2 + 1 + 2 \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} R_2}{b_1 + b_2 + 1 + 2 \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} (R_1 + R_2)} \quad (3-27)$$

## ***B. Calcul des fréquences de transfert***

### *a) Fréquences de transfert entre les barrières et les nanocristaux*

Les expressions (3-26) s'adaptent facilement au cas avec deux nanocristaux. Les éléments de matrice se calculent de manière identique à [SEE'03a], compte tenu des structures électronique des nanocristaux calculées à l'aide des potentiels de polarisation (3-27). Seuls les potentiels au milieu des barrières sont à recalculer ; les expressions données dans le Tableau 3-2 permettent de trouver

$$E_{0G} = eV \frac{b_1/2 - 2 \left( 1 + \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} \right) R_1 - 1/2 - 2 \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} R_2 - b_2}{b_1 + b_2 + 1 + 2 \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} (R_1 + R_2)} \quad (3-28)$$

$$E_{0D} = -eV \frac{1/2 + 2R_2 + b_2/2}{b_1 + b_2 + 1 + 2 \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}}} (R_1 + R_2)}$$

Barrière de gauche	$E_{\text{pol}}(x) = eV \frac{x - 2 \left( \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2} - 1}{\epsilon_{\text{Si}}} \right) R_1 - 1/2 - 2 \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{Si}}} R_2 - b_2}{b_1 + b_2 + 1 + 2 \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{Si}}} (R_1 + R_2)}$
Nanocristal 1	$E_{\text{pol}}(x) = eV \frac{x + \left( 1 - \frac{\epsilon_{\text{Si}}}{\epsilon_{\text{SiO}_2}} \right) 1/2 - 2R_2 - \frac{\epsilon_{\text{Si}}}{\epsilon_{\text{SiO}_2}} b_2}{\frac{\epsilon_{\text{Si}}}{\epsilon_{\text{SiO}_2}} (b_1 + b_2 + 1) + 2(R_1 + R_2)}$
Barrière centrale	$E_{\text{pol}}(x) = eV \frac{x - 1/2 - 2 \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{Si}}} R_2 - b_2}{b_1 + b_2 + 1 + 2 \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{Si}}} (R_1 + R_2)}$
Nanocristal 2	$E_{\text{pol}}(x) = eV \frac{x + 1/2 - 2R_2 - \frac{\epsilon_{\text{Si}}}{\epsilon_{\text{SiO}_2}} b_2}{\frac{\epsilon_{\text{Si}}}{\epsilon_{\text{SiO}_2}} (b_1 + b_2 + 1) + 2(R_1 + R_2)}$
Barrière de droite	$E_{\text{pol}}(x) = eV \frac{x - 1/2 - 2R_2 - b_2}{b_1 + b_2 + 1 + 2 \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2}}{\epsilon_{\text{Si}}} (R_1 + R_2)}$

Tableau 3-2. Expression du potentiel de polarisation dans chaque partie du dispositif.

### b) Fréquences de transfert entre les deux nanocristaux

Dans le cas d'un transfert entre deux nanocristaux, l'élément de matrice doit être calculé à partir des fonctions d'onde déterminées numériquement, en appliquant la formule de Bardeen,

$$M_{12} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \iint (\Psi_1 \vec{\nabla} \Psi_2 - \Psi_2 \vec{\nabla} \Psi_1) d\vec{S} \quad (3-29)$$

L'intégrale est calculée sur une surface prise au milieu de la barrière.

En considérant des niveaux discrets dont l'épaisseur est négligée, les fréquences de transfert du nanocristal 1 au nanocristal 2 auraient pour expression

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2} |M_{12}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)|^2 g(\varepsilon_1) l(\varepsilon_2) \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad (3-30)$$

Pour tenir compte de la largeur des niveaux, on introduit une densité spectrale analogue à (3-23)

$$K_{1 \rightarrow 2}^{p,p'}(V) = \frac{1}{2\pi} \int A_1^p(E) A_2^{p'}(E + eV) dE \quad (3-31)$$

où  $A_1^p(E)$  (respectivement  $A_2^{p'}(E)$ ) est la fonction spectrale du niveau fondamental dans le nanocristal 1 (respectivement 2), en présence du phonon de mode  $p$  (Figure 3-25).

Comme dans le cas des dispositifs à un nanocristal, le transfert à travers les niveaux excités a été négligé [SEE'03a]. Les fréquences de transfert s'écrivent donc

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2}^{p,p'} = \frac{|M_{12}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)|^2}{\hbar} g(\varepsilon_1) l(\varepsilon_2) \int A_1^p(E) A_2^{p'}(E + eV) dE \quad (3-32)$$

Ces fréquences dépendent du nombre d'électrons dans chaque nanocristal ainsi que de la tension appliquée aux bornes du dispositif. Elles dépendent enfin des modes de phonons  $p$  et  $p'$  : dans un souci de simplification, dans toute la suite, les modes de phonon  $p$  et  $p'$  seront arbitrairement fixés et conservés tout au long de la simulation.

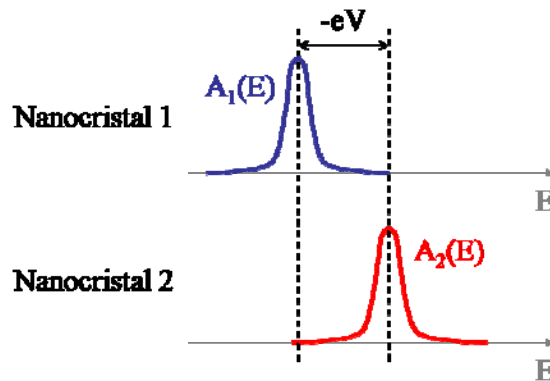


Figure 3-25. Densité spectrale dans le cas du calcul des fréquences de transfert tunnel entre deux nanocristaux.

Un tel choix n'est a priori pas susceptible de fournir un courant identique à celui qu'on pourrait mesurer expérimentalement, mais permettra de comprendre facilement les phénomènes mis en jeu ; la mise en place d'un modèle permettant de choisir de manière plus adéquate les phonons est la suite directe de ce travail.

Les fréquences de transfert entre tous les éléments du système ainsi que les niveaux d'énergie dans ces éléments sont tracés sur la Figure 3-26. Dans le cas des fréquences  $\Gamma_{1 \rightarrow 2}$ , le premier nanocristal contient initialement un électron ; il est initialement vide dans le cas de la fréquence  $\Gamma_{G \rightarrow 1}$  ; de la même manière, dans le cas des fréquences  $\Gamma_{2 \rightarrow D}$ , le second nanocristal contient initialement un électron ; il est initialement vide dans le cas de la fréquence  $\Gamma_{1 \rightarrow 2}$ . Lorsque le niveau d'énergie du premier nanocristal approche du niveau de Fermi dans l'électrode de gauche, les fréquences de transfert entre l'électrode de gauche et le premier nanocristal ( $\Gamma_{G \rightarrow 1}$ ) deviennent non négligeables. Lorsque les niveaux d'énergie des deux nanocristaux sont proches, les fréquences de transfert d'un nanocristal à l'autre augmentent également ( $\Gamma_{1 \rightarrow 2}$ ). Les fréquences de transfert entre du second nanocristal à l'électrode de droite ( $\Gamma_{2 \rightarrow D}$ ) sont, dans le cas traité ici, les plus élevées. La croissance de  $\Gamma_{2 \rightarrow D}$  et la décroissance après 1 V de  $\Gamma_{G \rightarrow 1}$  sont attribuées au décalage de la fonction d'onde des électrons dans les nanocristaux lorsque la polarisation augmente.

### ***C. Obtention du courant***

Le principe de l'algorithme Monte-Carlo de calcul du courant est le même que le dispositif contienne un ou deux nanocristaux. Le temps de vol entre deux transfert puis le type de transfert sont tirés au sort connaissant les fréquences d'interaction . Dans le cas du dispositif à deux nanocristaux, six transferts sont possibles (deux par barrière, puisqu'un électron peut passer dans les deux sens).

Il suffit ensuite de cumuler les temps de vol

$$P_n = \frac{\sum_i t_i(n)}{\sum_{i,m} t_i(m)} \quad (3-33)$$

et d'utiliser la formule du courant dans la méthode de l'équation maîtresse

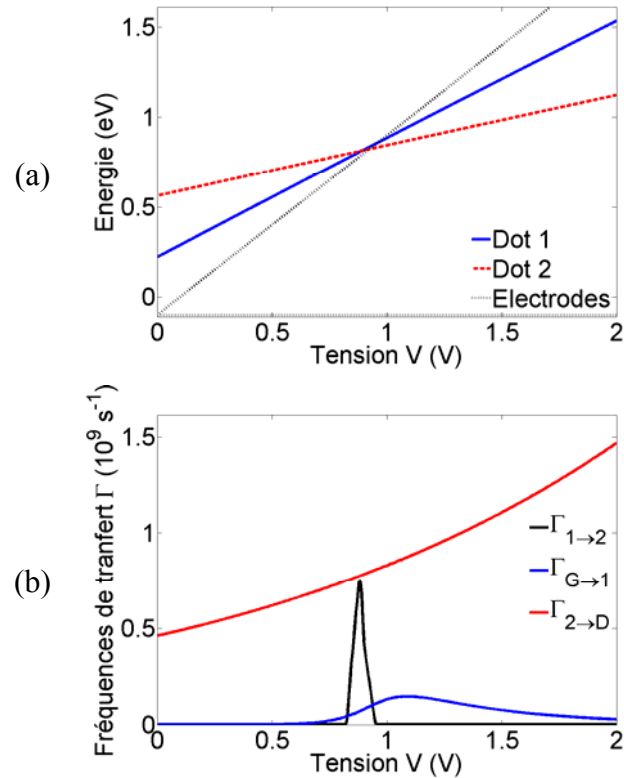


Figure 3-26. (a) Niveaux de Fermi des électrodes et niveaux d'énergie des deux nanocristaux en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes. Les rayons des nanocristaux sont  $R_1 = 2,2 \text{ nm}$  et  $R_2 = 1,3 \text{ nm}$ , les barrières ont toutes pour épaisseur  $1,5 \text{ nm}$  ; Les phonons ont une fréquence de  $4 \text{ THz}$ . (b) Fréquences de transfert tunnel entre l'électrode de gauche et le premier nanocristal (en bleu), entre les deux nanocristaux (en noir), et entre l'électrode de droite (en rouge) à  $300 \text{ K}$ .

$$I = -e \sum_{n'} P_{n'}(t \rightarrow \infty) [\Gamma_{2 \rightarrow D}(n') - \Gamma_{D \rightarrow 2}(n')] \quad (3-34)$$

où  $n'$  est le nombre d'électrons dans le nanocristal 2.

Pour qu'un courant puisse traverser le dispositif de droite à gauche (c'est-à-dire pour que les électrons puisse passer de l'électrode de gauche à l'électrode de droite), il faut que le niveau de Fermi de l'électrode de gauche soit au-dessus du niveau d'énergie du nanocristal 1

et que le niveau de Fermi de l'électrode de droite soit en-dessous du niveau d'énergie du nanocristal 2 lorsque les niveaux d'énergie des deux nanocristaux sont égaux (Figure 3-27 a). Une telle configuration n'est possible que si le rayon du nanocristal 1 est plus grand que celui du nanocristal 2.

Un exemple de courant obtenu dans un tel dispositif est donné sur la Figure 3-27 c. Le courant est nul pour toutes les polarisations sauf lorsque les niveaux d'énergie des deux nanocristaux sont presque alignés. En effet, le courant est limité par les fréquences de transfert les plus faibles : en dehors de la plage de tension pour laquelle les niveaux d'énergie des deux nanocristaux sont proches, les fréquences de transfert d'un nanocristal à l'autre ( $\Gamma_{1\rightarrow 2}$ ) sont presque nulles et interdisent le passage d'un courant significatif, tandis que dans cette plage, le courant est limité par les fréquences de transfert de l'électrode de gauche au premier nanocristal ( $\Gamma_{G\rightarrow 1}$ ). La décroissance des fréquences  $\Gamma_{G\rightarrow 1}$  est à l'origine de la dissymétrie du pic de courant.

## 1. Influence des fréquences de phonons

Pour des fréquences de phonons décroissantes, les fonctions spectrales s'élargissent et leur maximum diminue (l'aire sous la fonction spectrale étant constante). La densité spectrale, et donc le courant, varient de la même manière : le courant est plus faible pour des phonons de faible fréquence que pour des phonons de forte fréquence, mais le transfert est possible sur des plages de polarisation plus grandes (Figure 3-28).

## 2. Influence de la température

Lorsque la température diminue, le pic de courant s'affine (Figure 3-29). En effet, la diminution de la température fait diminuer l'épaisseur des pics des fonctions spectrales. Ainsi, lors du calcul de la densité spectrale (3-31), les produits  $A_1^p(E)A_2^{p'}(E + eV)$  ne prennent une valeur non négligeable que sur une plage de tension réduite. Il s'ensuit que les fréquences de transfert (3-32) ne sont non négligeables que sur cette plage de tension décroissante. Dans cette plage, le courant est toujours limité par les fréquences de transfert de l'électrode de gauche au premier nanocristal, qui sont du même ordre de grandeur dans les trois cas.



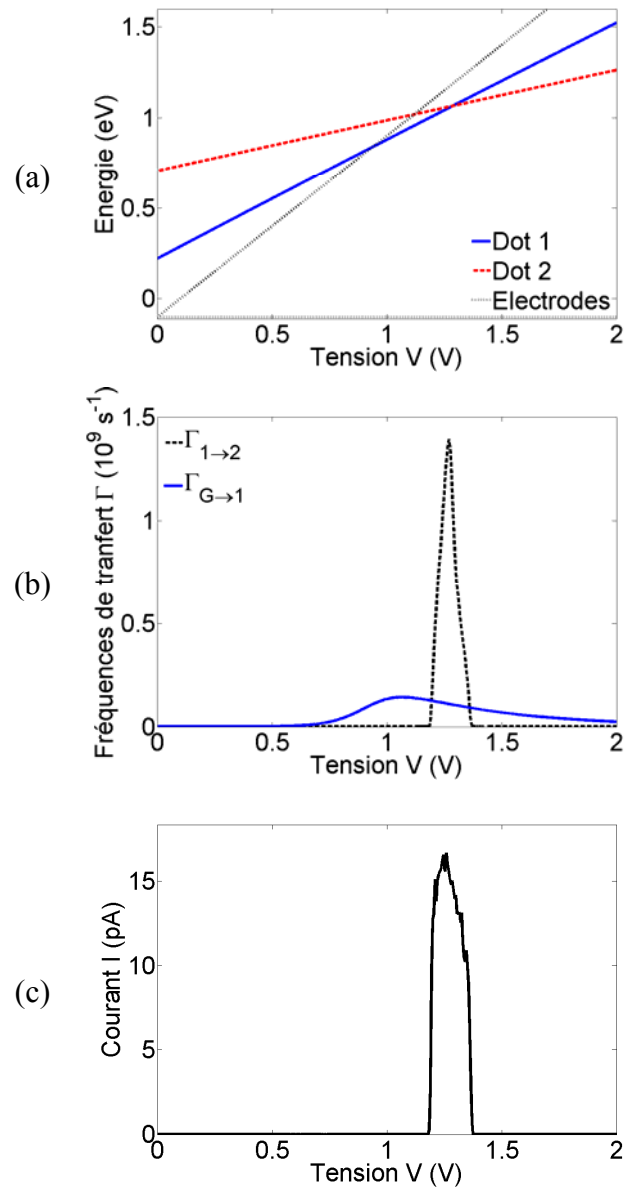


Figure 3-27. (a) Niveaux de Fermi des électrodes et niveaux d'énergie des deux nanocristaux en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes. Le nombre d'électrons dans chaque nanocristal sont pris de la même manière que pour la Figure 3-26. Les rayons des nanocristaux sont  $R_1 = 2,2 \text{ nm}$  et  $R_2 = 1,1 \text{ nm}$ , les barrières ont toutes pour épaisseur  $1,5 \text{ nm}$ ; (b) Fréquences de transfert tunnel entre l'électrode de gauche et le premier nanocristal (en bleu) et entre les deux nanocristaux (en noir) à  $300 \text{ K}$ , avec un électron dans le nanocristal; (c) Courant dans le dispositif. Les phonons ont une fréquence de  $4 \text{ THz}$ .

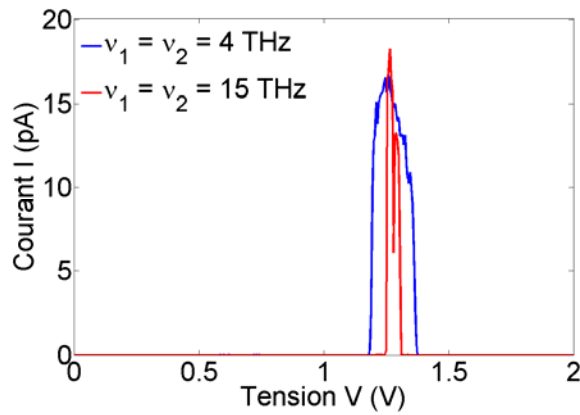


Figure 3-28. Courant dans un dispositif à deux nanocristaux en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes à 300 K. pour deux couples de phonons. Les rayons des nanocristaux sont  $R_1 = 2,2$  nm et  $R_2 = 1,1$  nm, les barrières ont toutes pour épaisseur 1,5 nm.

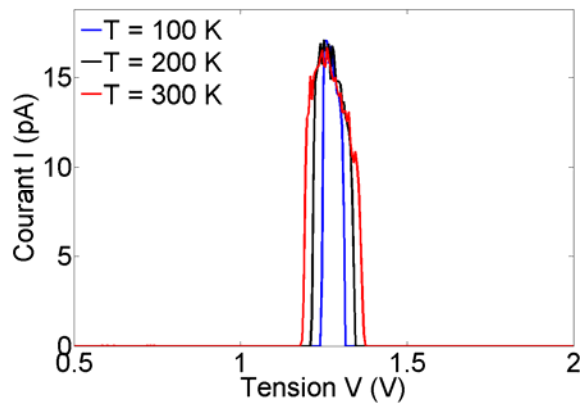


Figure 3-29. Courant dans un dispositif à deux nanocristaux en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes pour plusieurs températures. Les rayons des nanocristaux sont  $R_1 = 2,2$  nm et  $R_2 = 1,1$  nm, les barrières ont toutes pour épaisseur 1,5 nm, et les phonons ont une fréquence de 4 THz.

### 3. Influence de l'épaisseur des barrières tunnel

Lorsque l'on augmente l'épaisseur des barrières tunnel, le courant diminue fortement (Figure 3-30). Ceci est dû à la diminution de l'élément de matrice  $M_{12}(\epsilon_1, \epsilon_2)$ , pour lequel le produit des fonctions d'onde est plus faible.

La largeur du pic de courant est inchangée, mais ce pic est très légèrement décalé. Ceci est dû à une modification de la variation des énergies dans les nanocristaux en fonction de la polarisation suite à la variation d'épaisseur des barrières. Cette influence reste néanmoins minime.

### 4. Influence de la taille des nanocristaux

Lorsque l'on diminue la taille d'un des deux nanocristaux, le pic de courant se décale (Figure 3-31). En effet, la variation des énergies dans un nanocristal en fonction de la polarisation dépend principalement de son rayon. La polarisation pour laquelle les niveaux d'énergie sont alignés dépend ainsi du rayon du nanocristal. La forme du courant dans le pic est toujours imposée par  $\Gamma_{G \rightarrow 1}$  : selon la position du pic de courant, la dissymétrie du pic n'est pas la même.

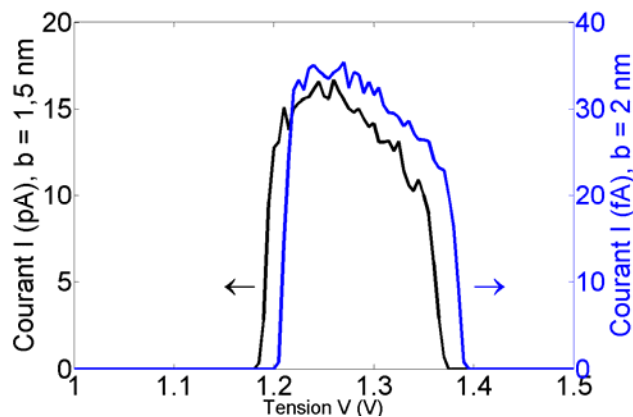


Figure 3-30. Courant dans un dispositif à deux nanocristaux en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes à 300 K. Les rayons des nanocristaux sont  $R_1 = 2,2$  nm et  $R_2 = 1,1$  nm, et les phonons ont une fréquence de 4 THz.

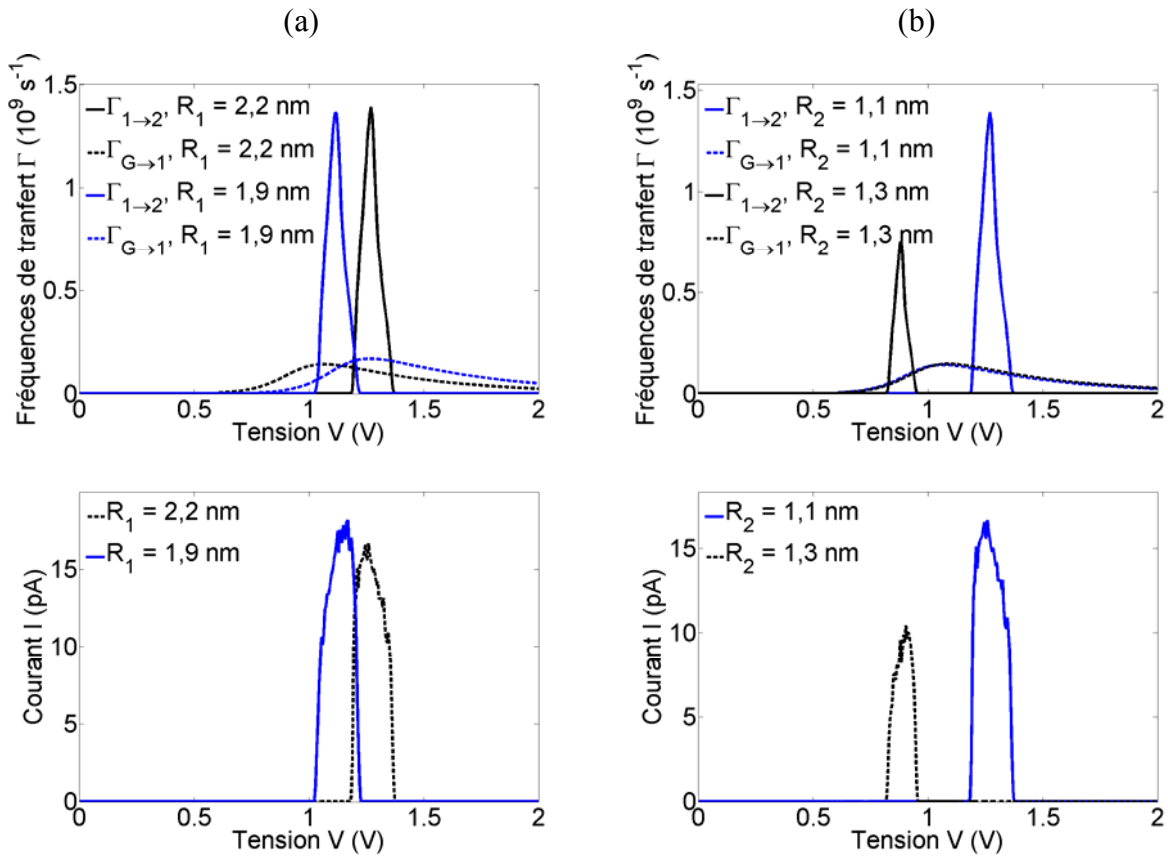


Figure 3-31. Fréquences de transfert et courant dans un dispositif à deux nanocristaux en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes à 300 K. Les barrières ont toutes pour épaisseur 1,5 nm, et les phonons ont une fréquence de 4 THz. (a)  $R_2 = 1,3 \text{ nm}$  ; (b)  $R_1 = 2,2 \text{ nm}$ .

## **VI. CONCLUSION**

Le formalisme des fonctions de Green permet de calculer les fonctions spectrales, qui expriment le phénomène de *collisional broadening*, dans les nanocristaux. Les fréquences d'interaction électron-phonon ont été calculées grâce à l'application de la règle d'or de Fermi, en tenant compte de ces fonctions spectrales. Ces fréquences sont très supérieures aux fréquences de transfert tunnel : ceci confirme que le transport dans les dispositifs à nanocristaux est bien séquentiel, et ce même pour de faibles températures.

Les mêmes fonctions spectrales permettent d'obtenir des fréquences de transfert tunnel entre nanocristaux. Un courant a ensuite été calculé dans un dispositif comprenant deux nanocristaux. Ce courant prend la forme d'un pic dont la position et l'amplitude est déterminée par la géométrie du dispositif. La largeur du pic est commandée par la température et les fréquences de phonons.

L'étude du chargement de la grille flottante d'une mémoire flash à travers plusieurs couches de nanocristaux est désormais possible et fera l'objet de travaux ultérieurs.

## CONCLUSION

Pour permettre une compréhension fine des phénomènes physiques mis en jeu dans les dispositifs à blocage de Coulomb pour un coût minimisé, la mise en place d'outils de simulation de ces composants est aujourd'hui cruciale. Le but de cette thèse était d'étudier l'effet des phonons sur le transport mono-électronique dans les dispositifs à nanocristaux semiconducteurs. Elle a ainsi permis de valider l'hypothèse de transport séquentiel et d'étudier le couplage entre deux nanocristaux.

Nous avons donc cherché à déterminer si l'interaction électron/phonon était assez fréquente pour briser la cohérence de phase des porteurs avant qu'ils ne quittent le nanocristal par effet tunnel. Cette condition est suffisante pour s'assurer que le transport dans les dispositifs à nanocristaux est bien essentiellement séquentiel. Les fréquences de transfert tunnel ont donc été comparées aux fréquences d'interaction électron/phonon. L'étude du transport tunnel entre deux nanocristaux nécessite également la prise en compte des effets de phonons pour ne pas sous-estimer la fréquence de transfert. Ces études ont requis, dans un premier temps, le calcul de la dispersion des phonons dans les nanocristaux.

De nombreux modèles permettent de calculer la dispersion des phonons dans les cristaux massifs. L'*Adiabatic Bond Charge Model* (ABCM) développé pour le calcul de la dispersion des phonons dans les cristaux de type diamant massif a été appliqué à des nanocristaux de silicium de dimensions variables. Ces nanocristaux doivent être enrobés de silice ; or les caractéristiques de l'interface silicium/silice ne sont pas connues. En conséquence, deux conditions aux limites extrêmes ont été appliquées : dans le premier cas, les atomes de la surface sont laissés totalement libres de se mouvoir (conditions aux limites libres), dans le

deuxième cas, leurs positions sont rigidelement fixées à la position d'équilibre du silicium massif (conditions aux limites fixes).

Les spectres Raman obtenus à partir de ces modes de vibration ont été calculés en adaptant le modèle de Richter à nos résultats. Ces spectres comportent un pic principal correspondant au pic du spectre Raman du silicium massif décalé. Le décalage de ce pic offre une très bonne concordance avec les mesures. La comparaison de la densité d'états d'un nanocristal de grand rayon avec celle du silicium massif a permis de mettre en évidence l'existence de modes spécifiques aux nanocristaux ainsi que l'absence de modes du silicium massif dans les nanocristaux. L'observation des amplitudes de vibration des modes spécifiques permet de montrer que les vibrations sont majoritairement localisées près de la surface du nanocristal ; il s'agit donc de modes surfaciques. De plus les modes volumiques du nanocristal sont principalement liés aux modes de faible vecteur d'onde du cristal massif : les modes de fort vecteur d'onde ne sont pas représentés dans les nanocristaux, ce qui explique l'absence de certains modes de la densité d'états.

La deuxième étape de l'étude consistait à étudier l'interaction électron/phonon dans les nanocristaux de silicium.

Cette étude a été conduite en tenant compte de l'élargissement des niveaux d'énergie induit par le couplage électron/phonon. Cet élargissement par collision est exprimé mathématiquement dans le formalisme des fonctions de Green par la fonction spectrale. Cette dernière est une fonction quasi-lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est donnée par la partie imaginaire de la *self-energy*. La *self-energy* dans des nanocristaux de dimensions variables a donc été calculée dans la *Self-Consistent Born Approximation* (SCBA). Les fonctions spectrales obtenues comportent un lobe principal et plusieurs lobes secondaires séparés du lobe principal par un multiple de l'énergie de phonon.

Les fréquences d'interaction électron/phonon ont été calculées grâce à ces fonctions spectrales. Les fréquences d'interaction ainsi que les durées de vie sur les niveaux sont obtenues en calculant la somme sur les états finaux des fréquences données par la règle d'or de Fermi adaptée. L'interaction électron/phonon est beaucoup plus fréquente que le transfert

---

tunnel, ce qui permet d'affirmer que le transport est bien séquentiel dans un dispositif à nanocristal.

Un calcul par la règle d'or de Fermi adaptée aux fonctions spectrales a également été conduit pour la détermination des fréquences de transfert tunnel d'un nanocristal à l'autre. Ces fréquences de transfert ont permis de calculer le courant dans un dispositif contenant deux nanocristaux. Ce courant présente un pic s'élargissant lorsque la température augmente ou la fréquence des phonons diminue ; la polarisation pour laquelle ce pic apparaît dépend principalement des rayons des nanocristaux.

Une étape reste à franchir pour finaliser le simulateur de dispositifs à deux nanocristaux. Il faut choisir les modes de phonons qui, couplés aux électrons dans les deux nanocristaux, permettront de déterminer la fonction spectrale et donc le courant.

Le simulateur de dispositifs à deux nanocristaux est limité en l'état : le calcul des modes de vibration des nanocristaux n'a pu être conduit que pour des nanocristaux de faible rayon. Il est ainsi nécessaire, pour traiter un plus grand nombre de cas, de calculer ces modes de vibration pour des nanocristaux de plus grand rayon. Pour cela, la cohérence des modes des nanocristaux de grandes dimensions avec ceux du cristal massif suggère que l'application des conditions aux limites périodiques aux modes du cristal massif permettrait d'obtenir des modes peu éloignés des résultats donnés ici. Cette supposition mérite d'être vérifiée et, si le modèle s'y prête effectivement, appliqué aux nanocristaux de rayon supérieur à 2 nm.

Cette étude doit être poursuivie en exploitant le simulateur (avec ou sans effets de phonons) sur des dispositifs de géométrie et de matériaux variés. Le modèle doit, en outre, permettre de simuler le chargement de la grille flottante d'une mémoire flash à jonction tunnel multiples. Les outils et le savoir-faire de l'équipe dans la modélisation physique de transistors permettront d'atteindre cet objectif rapidement.





# ANNEXES

<b>A. TRANSFORMATION D'EWALD</b>	<b>202</b>
1. Expression du premier potentiel	203
2. Expression du second potentiel	206
3. Expression de la fonction G	207
<b>B. CARACTERISATION DES MODES PAR PROJECTION</b>	<b>209</b>
1. Construction de la base de vecteurs du cristal massif	209
2. Expression des coefficients de la projection	210
<b>C. LES FONCTIONS DE GREEN HORS D'EQUILIBRE</b>	<b>212</b>
1. Eléments du formalisme de la seconde quantification	212
2. Les six fonctions de Green	214
3. Propagateur libre pour les fermions	214

## A. TRANSFORMATION D'EWALD

Lors du calcul des termes d'une matrice dynamique coulombienne dans un cristal massif, la transformée de Fourier des constantes de force

$$G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = \sum_{\mathbf{r}} \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \varphi_{kk'}(\mathbf{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\mathbf{r}} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}} \quad (\text{A-1})$$

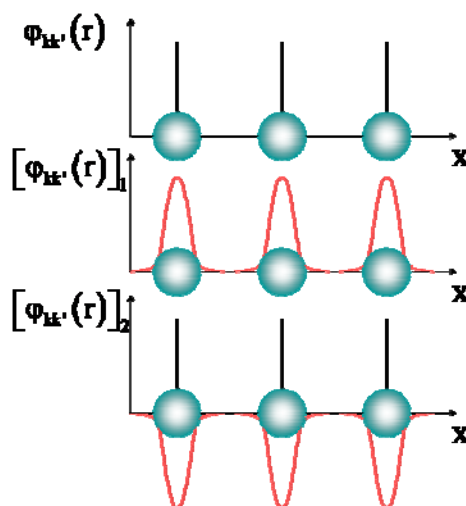
où  $\varphi_{kk'}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{Z_k Z_{k'}}{r}$  doit être prise en compte. Le calcul direct de la fonction

$G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})$  imposant de tenir compte d'un très grand nombre de termes, l'opération peut être terriblement longue. La transformation d'Ewald est une solution élégante permettant d'obtenir le résultat désiré plus rapidement [BRÜECH'82; KITTEL'86; MARADUDIN'71].

La méthode d'Ewald repose sur l'idée simple de réécrire le potentiel  $\varphi_{kk'}(\mathbf{r})$  sous la forme

$$\varphi_{kk'}(\mathbf{r}) = [\varphi_{kk'}(\mathbf{r})]_1 + [\varphi_{kk'}(\mathbf{r})]_2 \quad (\text{A-2})$$

où  $[\varphi_{kk'}(\mathbf{r})]_1$  décrit le potentiel coulombien dû à une distribution de charges gaussiennes (Figure ci-dessous).



*Division du potentiel coulombien*

Cette opération permet de calculer, au lieu d'une somme convergeant lentement, deux sommes convergeant rapidement. La largeur P des gaussiennes détermine la rapidité de convergence et n'influence pas le résultat. La transformée de Fourier des constantes de force est modifiée en conséquence

$$G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = [G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})]_1 + [G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})]_2 \quad (\text{A-3})$$

## 1. Expression du premier potentiel

Le premier potentiel  $[\varphi_{kk'}(\vec{r})]_1$  est défini à partir de sa transformée de Fourier  $[\hat{\varphi}_{kk'}(\vec{k})]_1$

$$[\varphi_{kk'}(\vec{r})]_1 = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [\hat{\varphi}_{kk'}(\vec{k})]_1 d\vec{k} \quad (\text{A-4})$$

L'expression de  $[G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})]_1$  se déduit facilement de (A-4) :

$$[G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})]_1 = -\frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{l'} \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \iiint e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [\hat{\varphi}_{kk'}(\vec{k})]_1 d\vec{k} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \Bigg|_{\vec{r}=\vec{r}_{k,l'k'}}$$

Les symboles d'intégration et de dérivée permutent, ce qui conduit à

$$[G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})]_1 = -\frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{l'} \iiint \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [\hat{\varphi}_{kk'}(\vec{k})]_1 d\vec{k} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \Bigg|_{\vec{r}=\vec{r}_{k,l'k'}}$$

puis

$$[G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})]_1 = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{l'} \iiint \vec{k}_\alpha \vec{k}_\beta e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{k,l'k'}} [\hat{\varphi}_{kk'}(\vec{k})]_1 d\vec{k} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{k,l'k'}}$$

Une petite manipulation supplémentaire permet de faire apparaître le vecteur  $\vec{r}_{ll'}$

$$[G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})]_1 = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{l'} \iiint \vec{k}_\alpha \vec{k}_\beta e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{r}_{ll'}} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{r}_{k'}} [\hat{\varphi}_{kk'}(\vec{k})]_1 d\vec{k}$$

Les symboles d'intégration et de la somme discrète permutent également, ce qui donne

$$\left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) \right]_{\cdot 1} = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \bar{\kappa}_\alpha \bar{\kappa}_\beta \left( \sum_{l'} e^{i(\bar{\kappa}-\bar{q}) \cdot \bar{r}_{l'}} \right) e^{i(\bar{\kappa}-\bar{q}) \cdot \bar{r}_{kk'}} \left[ \hat{\phi}_{kk'}(\bar{\kappa}) \right]_{\cdot 1} d\bar{\kappa} \quad (\text{A-5})$$

Pour simplifier (A-5), on introduit la relation reliant les vecteurs du réseau réel  $\vec{r}_{l'}$  aux vecteurs du réseau réciproque  $\vec{\tau}$  définis par  $\vec{\tau} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$  avec  $0 < h_1, h_2, h_3 < L$  :

$$\sum_{l'} e^{i\bar{q} \cdot \bar{r}_{l'}} = \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{\tau}} \delta_{\vec{\kappa}-\vec{\tau}} \quad (\text{A-6})$$

En insérant (A-6) dans (A-5), on obtient

$$\left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) \right]_{\cdot 1} = \frac{1}{V} \iiint \bar{\kappa}_\alpha \bar{\kappa}_\beta \sum_{\vec{\tau}} \delta_{\vec{\kappa}-\vec{q}-\vec{\tau}} e^{i(\bar{\kappa}-\bar{q}) \cdot \bar{r}_{kk'}} \left[ \hat{\phi}_{kk'}(\bar{\kappa}) \right]_{\cdot 1} d\bar{\kappa}$$

L'intégration et la somme permutent une dernière fois

$$\left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) \right]_{\cdot 1} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{\tau}} \iiint \bar{\kappa}_\alpha \bar{\kappa}_\beta e^{i(\bar{\kappa}-\bar{q}) \cdot \bar{r}_{kk'}} \left[ \hat{\phi}_{kk'}(\bar{\kappa}) \right]_{\cdot 1} \delta_{\vec{\kappa}-\bar{q}-\vec{\tau}} d\bar{\kappa}$$

Le facteur  $\delta_{\vec{\kappa}-\bar{q}-\vec{\tau}}$  impose  $\bar{\kappa} = \vec{\tau} + \bar{q}$

$$\left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) \right]_{\cdot 1} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{\tau}} (\vec{\tau} + \bar{q})_\alpha (\vec{\tau} + \bar{q})_\beta \left[ \hat{\phi}_{kk'}(\vec{\tau} + \bar{q}) \right]_{\cdot 1} e^{i\vec{\tau} \cdot \bar{r}_{kk'}} \iiint d\bar{\kappa}$$

Enfin, l'intégrale sur tout l'espace réciproque étant l'unité, on trouve

$$\left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) \right]_{\cdot 1} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{\tau}} (\vec{\tau} + \bar{q})_\alpha (\vec{\tau} + \bar{q})_\beta \left[ \hat{\phi}_{kk'}(\vec{\tau} + \bar{q}) \right]_{\cdot 1} e^{i\vec{\tau} \cdot \bar{r}_{kk'}} \quad (\text{A-7})$$

Il faut maintenant formuler  $\left[ \hat{\phi}_{kk'}(\vec{\tau} + \bar{q}) \right]_{\cdot 1}$ .

Le potentiel  $\left[ \phi_{kk'}(\mathbf{r}) \right]_{\cdot 1}$  est le potentiel défini par une distribution de charges gaussiennes.

La densité de charges autour d'un ion est donc

$$\rho(\mathbf{r}) = Z_{k'} \left( \frac{P}{\pi} \right)^{3/2} e^{-P \cdot r^2} \quad (\text{A-8})$$

La largeur  $P$  de la gaussienne doit être choisie judicieusement pour assurer une convergence rapide du résultat final ; le choix de  $P = \frac{1}{r_0^2}$  convient généralement [MARADUDIN'71].

Pour trouver la transformée de Fourier du potentiel, on écrit la transformée de Fourier de  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$\hat{\rho}(\vec{q}) = Z_{k'} \left( \frac{P}{\pi} \right)^{3/2} \iiint e^{-P \cdot r^2} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = Z_{k'} e^{-q^2/4P} . \quad \text{L'équation de Poisson}$$

$\Delta \phi_{kk'}^1(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} 4\pi\rho(\mathbf{r})$ , traduite en termes de transformée de Fourier, donne immédiatement

$$\hat{\phi}_{kk'}^1(\vec{q}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{4\pi Z_k Z_{k'}}{q^2} e^{-q^2/4P}, \vec{q} \neq \vec{0} \quad (\text{A-9})$$

(A-9) et (A-7) permettent d'écrire

$$\left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) \right]_{.1} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{v} \sum_{\vec{\tau}} (\vec{\tau} + \vec{q})_{\alpha} (\vec{\tau} + \vec{q})_{\beta} \frac{4\pi Z_k Z_{k'}}{|\vec{\tau} + \vec{q}|^2} e^{-|\vec{\tau} + \vec{q}|^2/4P} e^{i\vec{\tau} \cdot \vec{k}_{kk'}} \quad (\text{A-10})$$

Cette dernière formule ne peut être calculée que si  $\vec{\tau} + \vec{q} \neq \vec{0}$ . Comme  $\vec{\tau}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $\vec{q}$  un vecteur de l'intérieur de la zone de Brillouin, on n'aura  $\vec{\tau} + \vec{q} = \vec{0}$  que si  $\vec{\tau} = \vec{q} = \vec{0}$ . Ce terme divergeant peut être isolé dans (A-10)

$$\left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) \right]_{.1} = \frac{Z_k Z_{k'}}{\epsilon_0 \epsilon_r v} \left[ \frac{\bar{q}_{\alpha} \bar{q}_{\beta}}{q^2} + \frac{\bar{q}_{\alpha} \bar{q}_{\beta}}{q^2} (e^{-q^2/4P} - 1) + \sum_{\vec{\tau} \neq \vec{0}} \frac{(\vec{\tau} + \vec{q})_{\alpha} (\vec{\tau} + \vec{q})_{\beta}}{|\vec{\tau} + \vec{q}|^2} e^{-|\vec{\tau} + \vec{q}|^2/4P} e^{i\vec{\tau} \cdot \vec{k}_{kk'}} \right] \quad (\text{A-11})$$

Le troisième terme ne pose plus de problème, et le second admet une limite quand  $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$  : seul le premier terme reste problématique. Il a cependant été démontré que ce terme, analogue à un terme de champ macroscopique [BRÜECH'82; MARADUDIN'71], disparaît quand  $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$ .

## 2. Expression du second potentiel

Le potentiel  $[\varphi_{kk'}(r)]_2 = \varphi_{kk'}(r) - [\varphi_{kk'}(r)]_1$  s'évalue directement à l'aide de quelques notions d'électrostatique, en divisant le potentiel  $[\varphi_{kk'}(r)]_1$  en deux contributions : celle des charges situées dans la sphère de rayon  $r$  et celles situées à l'extérieur. Ceci donne

$$[\varphi_{kk'}(r)]_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \frac{Z_k Z_{k'}}{r} - \frac{Z_k}{r} \int_0^r \rho(r') d\vec{r}' - Z_k \int_r^{+\infty} \frac{\rho(r')}{r'} d\vec{r}' \right]$$

Or  $Z_{k'} = \int_0^{+\infty} \rho(r') d\vec{r}'$  car  $\rho(r)$  est la densité de charges autour d'un ion de charge  $Z_k$ . En

remplaçant  $Z_{k'}$  par cette expression, le potentiel  $[\varphi_{kk'}(r)]_2$  devient

$$[\varphi_{kk'}(r)]_2 = \frac{Z_k}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \frac{1}{r} \left( \int_0^{+\infty} \rho(r') d\vec{r}' - \int_0^r \rho(r') d\vec{r}' \right) - \int_r^{+\infty} \frac{\rho(r')}{r'} d\vec{r}' \right]$$

soit

$$[\varphi_{kk'}(r)]_2 = \frac{Z_k}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \int_r^{+\infty} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right) \rho(r') d\vec{r}' \quad (\text{A-12})$$

L'expression de  $\rho(r)$  a déjà été donnée (A-8) d'où

$$[\varphi_{kk'}(r)]_2 = \frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( \frac{P}{\pi} \right)^{3/2} \int_r^{+\infty} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right) e^{-P.r'^2} d\vec{r}'$$

En posant  $s = r'\sqrt{P}$ , un simple changement de variables donne

$$[\varphi_{kk'}(r)]_2 = \frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( \frac{P}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{P}} \int_{r\sqrt{P}}^{+\infty} \left( \frac{1}{r} - \frac{\sqrt{P}}{s} \right) e^{-s^2} ds$$

puis

$$[\varphi_{kk'}(r)]_2 = \frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r.r} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{r\sqrt{P}}^{+\infty} e^{-s^2} ds$$

En posant  $H_{\alpha\beta}(x) = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x} \int_x^{+\infty} e^{-s^2} ds \right)$  la seconde partie de la fonction G devient

$$\left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) \right]_2 = -\frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} P^{3/2} \sum_{l'} H_{\alpha\beta} \left( \left| \vec{r}_{lk,l'k'} \right| \sqrt{P} \right) e^{-i\bar{q} \cdot \vec{r}_{lk,l'k'}} \quad (\text{A-13})$$

En faisant apparaître la fonction erreur complémentaire  $\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-s^2) ds$ , on obtient :

$$H_{\alpha\beta}(x) = \frac{x_\alpha x_\beta}{x^2} \left[ \frac{3}{x^3} \text{erfc}(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{3}{x^2} + 2 \right) \exp(-x^2) \right] - \delta_{\alpha\beta} \left[ \frac{1}{x^3} \text{erfc}(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x^2} \exp(-x^2) \right] \quad (\text{A-14})$$

On peut démontrer qu'en  $x = 0$  [BRÜECH'82; MARADUDIN'71],  $H_{\alpha\beta}(0) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \delta_{\alpha\beta}$ .

### 3. Expression de la fonction G

Puisque  $G_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) = \left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) \right]_1 + \left[ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) \right]_2$  le résultat final s'écrit grâce à (A-11) et (A-13), si  $\bar{q} \neq \vec{0}$

$$G_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) = \frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left\{ \frac{4\pi}{v} \left[ \frac{\bar{q}_\alpha \bar{q}_\beta}{q^2} + \frac{\bar{q}_\alpha \bar{q}_\beta}{q^2} \left( e^{-q^2/4P} - 1 \right) + \sum_{\tau \neq 0} \frac{(\bar{\tau} + \bar{q})_\alpha (\bar{\tau} + \bar{q})_\beta}{|\bar{\tau} + \bar{q}|^2} e^{-|\bar{\tau} + \bar{q}|^2/4P} e^{i\bar{\tau} \cdot \vec{r}_{kk'}} \right] - P^{3/2} \sum_{l'} H_{\alpha\beta} \left( \left| \vec{r}_{lk,l'k'} \right| \sqrt{P} \right) e^{-i\bar{q} \cdot \vec{r}_{lk,l'k'}} \right\} \quad (\text{A-15})$$

Il est commode de définir

$$Q_{\alpha\beta}^{kk'}(\bar{q}) = -\frac{4\pi}{v} \left[ \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \left( e^{-q^2/4P} - 1 \right) + \sum_{\bar{\tau} \neq 0} \frac{(\bar{\tau} + \bar{q})_\alpha (\bar{\tau} + \bar{q})_\beta}{|\bar{\tau} + \bar{q}|^2} e^{-|\bar{\tau} + \bar{q}|^2/4P} e^{i\bar{\tau} \cdot \vec{r}_{kk'}} \right] + P^{3/2} \sum_{l'} H_{\alpha\beta} \left( \sqrt{P} \left| \vec{r}_{lk,l'k'} \right| \right) e^{-i\bar{q} \cdot \vec{r}_{lk,l'k'}} \quad (\text{A-16})$$



On peut démontrer, en généralisant le concept de champ de Lorentz [BRÜECH'82; MARADUDIN'71], que dans un cristal possédant une symétrie tétraédrique  $Q_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{0}) = \frac{4\pi}{3v} \delta_{\alpha\beta}$ . La formulation (A-15) peut donc être étendue au cas particulier du vecteur d'onde nul et le résultat final est

$$\left\{ \begin{array}{l} G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) = -\frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( Q_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q}) - \frac{4\pi}{v} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right), \vec{q} \neq \vec{0} \\ G_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{0}) = -\frac{Z_k Z_{k'}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{4\pi}{3v} \delta_{\alpha\beta} \end{array} \right. \quad (\text{A-17})$$

## **B. CARACTERISATION DES MODES PAR PROJECTION**

Il a été démontré que les vecteurs représentant les déplacements des atomes d'un nanocristal pouvaient être exprimés dans la base des vecteurs propres du cristal massif [FU'99]. Les vecteurs obtenus par diagonalisation de la matrice dynamique n'ayant pas le même nombre d'éléments dans les deux cas, la base doit être construite et le produit scalaire auquel cette base est associée doit être défini. Les coefficients de projection obtenus par ce produit scalaire permettent de caractériser les modes de vibration d'un nanocristal [HU'02].

### **1. Construction de la base de vecteurs du cristal massif**

Les vecteurs propres  $\vec{u}_{0b}(\vec{q})$  de la matrice dynamique dans le cristal massif ont 6 éléments à  $\vec{q}$  fixé. Les 3 premiers éléments représentent les déplacements des atomes de type 0 et les 3 derniers les déplacements des atomes de type 1. L'indice  $b$  se rapporte à un mode de vibration parmi les 6 possibles pour le vecteur d'onde  $\vec{q}$ .

Les projections des vecteurs propres pour le nanocristal sur la base à construire seront effectuées par produits scalaires. Il faut donc que les vecteurs de base aient le même nombre d'éléments que les vecteurs propres pour les nanocristaux. Les vecteurs de base  $\vec{u}_b(\vec{q}), b=1\dots 6$  sont ainsi construits en utilisant les vecteurs  $\vec{u}_{\ell b}(\vec{q}) = \vec{u}_{0b}(\vec{q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_\ell}$  pour chaque maille  $\ell$  du cristal

$$\vec{u}_b(\vec{q}) = \begin{pmatrix} \vec{u}_{0b}(\vec{q}) \\ \dots \\ \vec{u}_{\ell b}(\vec{q}) \\ \dots \\ \vec{u}_{(N-1)b}(\vec{q}) \end{pmatrix}, b = 1\dots 6 \quad (\text{B-1})$$

Les vecteurs de base contiennent, par construction,  $6N$  éléments,  $N$  étant choisi en fonction du nanocristal à caractériser. Pour effectuer une projection d'un vecteur propre de la matrice dynamique du nanocristal, ce vecteur doit comporter le même nombre d'éléments que les vecteurs de base. Un nanocristal contenant  $N_{\text{dot}}$  atomes présente des vecteurs propres contenant  $3N_{\text{dot}}$  éléments.  $N$  est ainsi choisi de manière à ce que  $2(N-1) < N_{\text{dot}} < 2N$ , c'est-à-dire que le nombre de mailles élémentaires considéré permet de tenir compte, dans la base,

d'un nombre d'atomes du cristal massif supérieur au nombre d'atomes du nanocristal. Les vecteurs propres du nanocristal sont également modifiés : des zéros sont ajoutés de manière à ce que ces vecteurs contiennent  $6N$  éléments.

Pour vérifier que les vecteurs définis par (B-1) forment bien une base, considérons le produit scalaire

$$\langle \bar{u}_{b_1}(\bar{q}_1) | \bar{u}_{b_2}(\bar{q}_2) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\ell=0}^{N-1} \bar{u}_{\ell b_1}(\bar{q}_1) \cdot \bar{u}_{\ell b_2}(\bar{q}_2) \quad (\text{B-2})$$

Développer cette expression conduit à

$$\langle \bar{u}_{b_1}(\bar{q}_1) | \bar{u}_{b_2}(\bar{q}_2) \rangle = \frac{1}{N} \bar{u}_{0b_1}(\bar{q}_1) \cdot \bar{u}_{0b_2}(\bar{q}_2) \sum_{\ell=0}^{N-1} e^{i(\bar{q}_1 - \bar{q}_2) \cdot \bar{R}_\ell}$$

On utilise alors l'identité  $\sum_{\ell=0}^{N-1} e^{i(\bar{q}_1 - \bar{q}_2) \cdot \bar{R}_\ell} = N \delta(\bar{q}_1 - \bar{q}_2)$  qui n'est vérifiée que si les vecteurs d'onde  $\bar{q}_1$  et  $\bar{q}_2$  sont des vecteurs du réseau réciproque obtenus par les conditions aux limites périodiques de Born-Von Kármán [ASHCROFT'76]. Le produit scalaire (B-2) devient donc

$$\langle \bar{u}_{b_1}(\bar{q}_1) | \bar{u}_{b_2}(\bar{q}_2) \rangle = \bar{u}_{0b_1}(\bar{q}_1) \cdot \bar{u}_{0b_2}(\bar{q}_2) \delta(\bar{q}_1 - \bar{q}_2)$$

A  $q$  fixé, les vecteurs propres  $\bar{u}_{0b}(\bar{q})$  de la matrice dynamique dans le cristal massif forment une base orthonormée. Le produit scalaire s'écrit donc enfin

$$\langle \bar{u}_{b_1}(\bar{q}_1) | \bar{u}_{b_2}(\bar{q}_2) \rangle = \delta(b_1 - b_2) \delta(\bar{q}_1 - \bar{q}_2) \quad (\text{B-3})$$

La base (B-1) forme ainsi une base orthonormée associée au produit scalaire (B-3), en limitant les vecteurs du réseau réciproque obtenus par les conditions aux limites périodiques de Born-Von Kármán.

## 2. Expression des coefficients de la projection

Les vecteurs  $\bar{u}_b(\bar{q})$  formant bien une base orthonormée, les vecteurs propres  $\bar{U}_p$  du nanocristal pour chaque mode  $p$  peuvent être exprimés dans cette base :

---

$$\vec{U}_p = \sum_{\vec{q}} \sum_b C_{bp}(\vec{q}) \cdot \vec{u}_b(\vec{q}) \quad (\text{B-4})$$

Les coefficients de la projection  $C_{bp}(\vec{q})$  sont obtenus en appliquant le produit scalaire  
(B-2)

$$C_{bp}(\vec{q}) = \langle \vec{U}_p | \vec{u}_b(\vec{q}) \rangle \quad (\text{B-5})$$

## **C. LES FONCTIONS DE GREEN HORS D'ÉQUILIBRE**

Le formalisme des fonctions de Green hors d'équilibre permet de déterminer les propagateurs libres pour les électrons et pour les phonons utilisés dans le chapitre 3.

Les fonctions de Green sont définies dans le formalisme de la seconde quantification, dont quelques éléments seront donnés. Les six fonctions de Green seront ensuite introduites, pour se focaliser sur l'une d'entre elles, la fonction de Green retardée, qui permet d'obtenir les propagateurs libres.

### **1. Éléments du formalisme de la seconde quantification**

Les opérateurs d'annihilation  $a_q$  et de création  $a_q^\dagger$  pour un boson ont été introduits dans le chapitre 2. En particulier, si on note  $|n_1, \dots, n_q, \dots, n_Q\rangle$  l'ensemble de bosons contenant  $n_1$  particules à l'état 1,  $n_q$  particules à l'état  $q$  et ainsi de suite, ces opérateurs ont pour propriétés [MAHAN'00; ZIMAN'69]

$$\begin{aligned} a_q |n_1, \dots, n_q, \dots, n_Q\rangle &= n_q^{1/2} |n_1, \dots, n_q - 1, \dots, n_Q\rangle \\ a_q^\dagger |n_1, \dots, n_q, \dots, n_Q\rangle &= (n_q + 1)^{1/2} |n_1, \dots, n_q + 1, \dots, n_Q\rangle \end{aligned} \quad (\text{C-1})$$

Le nombre de bosons  $n_q$  à l'état  $q$  et le nombre total de particules  $N$  s'obtiennent par

$$\begin{aligned} n_q &= a_q^\dagger a_q \\ N &= \sum_q n_q = \sum_q a_q^\dagger a_q \end{aligned} \quad (\text{C-2})$$

Des opérateurs analogues pour les fermions peuvent être créés. Dans ce cas, l'opérateur de création  $c_j^\dagger$  et d'annihilation  $c_j$  pour un fermion à l'état  $j$  tels que

$$\begin{aligned} c_j |n_1, \dots, n_j, \dots, n_J\rangle &= n_j^{1/2} |n_1, \dots, n_j - 1, \dots, n_J\rangle \\ c_j^\dagger |n_1, \dots, n_j, \dots, n_J\rangle &= (n_j + 1)^{1/2} |n_1, \dots, n_j + 1, \dots, n_J\rangle \end{aligned} \quad (\text{C-3})$$

doivent rendre compte du principe d'exclusion de Pauli et de l'antisymétrie des fonctions d'onde. Le principe d'exclusion de Pauli s'exprime en fixant à 0 le produit de deux opérateurs agissant sur le même état

$$\begin{aligned}c_j c_j &= 0 \\c_j^\dagger c_j^\dagger &= 0\end{aligned}\tag{C-4}$$

On ne peut en effet ni créer ni annihiler deux fois une particule au même état. L'asymétrie des fonctions d'onde, elle, est rendue par les propriétés d'anticommutation des opérateurs :

$$\begin{aligned}c_j c_{j'} + c_{j'} c_j &= 0 \\c_j^\dagger c_{j'}^\dagger + c_{j'}^\dagger c_j^\dagger &= 0 \\c_j c_{j'}^\dagger + c_{j'}^\dagger c_j &= \delta(j - j')\end{aligned}\tag{C-5}$$

Contrairement aux fermions, la fonction d'onde des bosons est symétrique : les opérateurs de création et d'annihilation pour les bosons commutent, c'est-à-dire qu'il existe pour ces opérateurs des propriétés analogues à (C-5), dans lesquelles il faut remplacer les signes + par des -.

Le nombre total de fermions s'écrit de manière identique à (C-2)

$$\begin{aligned}n_j &= c_j^\dagger c_j \\N &= \sum_j n_j = \sum_j c_j^\dagger c_j\end{aligned}\tag{C-6}$$

Le formalisme de la seconde quantification consiste à décrire le comportement de l'ensemble des particules par l'opérateur de champ

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}) &= \sum_j \psi_j(\vec{r}) c_j \\ \psi^\dagger(\vec{r}) &= \sum_j \psi_j(\vec{r}) c_j^\dagger\end{aligned}\tag{C-7}$$

où les fonctions  $\psi_j(x)$  sont les fonctions d'onde des particules.

A température non nulle on définit la moyenne d'un opérateur  $X$  à l'équilibre thermodynamique

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_j \langle j | X | j \rangle e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} = \frac{\text{Tr} \left[ e^{-\beta(H - \mu N)} X \right]}{\text{Tr} \left[ e^{-\beta(H - \mu N)} \right]}\tag{C-8}$$

où  $\text{Tr}$  est la trace de l'opérateur et  $\mu$  le potentiel chimique.

On peut démontrer que [ZIMAN'69]

$$c_j(t) = c_j e^{-i\varepsilon_{0j}t}; \psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-i\varepsilon_{0j}t} \quad (\text{C-9})$$

$$\begin{aligned} \langle c_j^\dagger c_j \rangle &= \langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1} \\ \langle c_j c_j^\dagger \rangle &= 1 - \langle n_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{C-10})$$

## 2. Les six fonctions de Green

Dans le formalisme des fonctions de Green hors d'équilibre, il faut tenir compte de plusieurs fonctions de Green définies dans le formalisme de la seconde quantification [BRUUS'04; HAUG'96; MAHAN'00] :

$$\begin{aligned} G^>(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) &= -i \langle \psi(\vec{r}_1, t_1) \psi^\dagger(\vec{r}_2, t_2) \rangle \\ G^<(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) &= +i \langle \psi^\dagger(\vec{r}_2, t_2) \psi(\vec{r}_1, t_1) \rangle \end{aligned} \quad (\text{C-11})$$

Ces fonctions de Green décrivent la corrélation entre les particules. Grossièrement, la fonction  $G^>(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2)$  calcule la moyenne thermodynamique du nombre de fermions créés au point  $\vec{r}_2$  à l'instant  $t_2$  et annihilés au point  $\vec{r}_1$  à l'instant  $t_1$ , ce qui décrit une propagation. On peut remarquer que

$$G^<(\vec{r}, t, \vec{r}, t) = +i \langle n(\vec{r}, t) \rangle \quad (\text{C-12})$$

On définit aussi les fonctions de Green retardée et avancée

$$\begin{aligned} G^R(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) &= \Theta(t) [G^>(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) - G^<(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2)] \\ G^A(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) &= \Theta(-t) [G^<(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) - G^>(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2)] \end{aligned} \quad (\text{C-13})$$

## 3. Propagateur libre pour les fermions

Le propagateur libre pour les fermions utilisé au chapitre 3 n'est autre que la fonction  $G^R$  pour une particule unique et libre. Explicitons  $G^R$  de (C-13) :

$$G^R(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) = -i\Theta(t_1 - t_2) \left[ \langle \psi(\vec{r}_1, t_1) \psi^\dagger(\vec{r}_2, t_2) \rangle + \langle \psi^\dagger(\vec{r}_2, t_2) \psi(\vec{r}_1, t_1) \rangle \right]$$

Pour une particule unique et libre,  $\psi(\vec{r}, t) = c(\vec{r}, t) = c(\vec{r})e^{-i\varepsilon_0 t}$ . La fonction de Green retardée devient alors

$$G_0^R(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) = -i\Theta(t_1 - t_2) \left[ \langle c(\vec{r}_1) c^\dagger(\vec{r}_2) \rangle + \langle c^\dagger(\vec{r}_2) c(\vec{r}_1) \rangle \right] e^{-i\varepsilon_0(t_1 - t_2)}$$

Les propriétés de commutation des opérateurs de création et annihilation permettent d'écrire, en posant  $t = t_1 - t_2$

$$G_0^R(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) = -i\Theta(t) e^{-i\varepsilon_0 t} \quad (\text{C-14})$$

On applique enfin la transformée de Fourier :

$$G_0^R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = -i \int \Theta(t) e^{i(E - \varepsilon_0)t} dt \quad (\text{C-15})$$

Sachant que  $\int \Theta(t) e^{-at} e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{a + i\omega}$ , et en ajoutant un infinitésimal  $\eta$  pour être sûr que l'intégrale (C-15) converge, on obtient :

$$G_0^R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, E) = -i \int \Theta(t) e^{i(E - \varepsilon_0 + i\eta)t} dt = \frac{1}{E - \varepsilon_0 + i\eta} \quad (\text{C-16})$$

Avec le formalisme de Matsubara à l'équation (C-14) on obtient

$$G_0^R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, i\omega_n) = - \int \Theta(\tau) e^{-\varepsilon_0 \tau} e^{i\omega_n \tau} d\tau \quad (\text{C-17})$$

$$G_0^R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon_0} \quad (\text{C-18})$$





# PUBLICATIONS DE L'AUTEUR

## 1. Publications dans des revues internationales à comité de lecture

- A Valentin, J. Sée, S. Galdin-Retailleau, P. Dollfus, *Study of phonon modes in silicon nanocrystals using the Adiabatic Bond Charge Model*, Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 20, p. 145213 (2008).
- Querlioz, Y. Apertet, A. Valentin, K. Huet, A. Bournel, S. Galdin-Retailleau, P. Dollfus, *Suppression of the orientation effects on bandgap in graphene nanoribbons in the presence of edge disorder*, Applied Physics Letters, vol. 92, num. 4, p. 042108 (2008).

## 2. Conférences dans des congrès internationaux avec actes

- A Valentin, J. Sée, S. Galdin-Retailleau, P. Dollfus, *Electron/phonon interaction in silicon quantum dots*, International Conference on ULtimate Integration on Silicon (ULIS 2008), Udine, Italie, du 13 mars 2008 au 14 mars 2008, Proceedings ISBN 978-1-4244-1730-8, p. 57-60 (2005).
- A Valentin, J. Sée, S. Galdin-Retailleau, P. Dollfus, *Phonon dispersion in silicon nanocrystals using the Adiabatic Bond Charge Model*, 12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, Paris, France, du 15 juillet 2007 au 20 juillet 2007, Journal of Physics: Conference series, vol. 92, p. 012048 (2007).

## 3. Conférences dans des congrès internationaux sans actes

- H. Cazin d'Honincthun, A. Valentin, S. Galdin-Retailleau, J. Sée, P. Dollfus, J.-P. Bourgoïn, *Electronic transport in semiconducting carbon nanotubes*, 2nd Meeting in Molecular Electronics (ElecMol 05), Grenoble, France, du 19 décembre 2005 au 21 décembre 2005.

#### 4. Conférences dans des congrès nationaux sans actes

- A Valentin, J. Sée, *Interaction électron/phonon dans les boîtes quantiques de silicium*, 11èmes Journées du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM), Bordeaux, du 14 mai 2008 au 16 mai 2008.
- A Valentin, J. Sée, S. Galdin-Retailleau, P. Dollfus, *Etude de l'interaction électron/phonon dans les nanocristaux de silicium*, Journées thématiques sur la simulation multiphysique du GdR Nanoélectronique, Villeneuve d'Ascq, du 06 décembre 2007 au 07 décembre 2007.
- A Valentin, J. Sée, S. Galdin-Retailleau, P. Dollfus, *Relation de dispersion des phonons dans les nanocristaux de silicium*, 10èmes Journées du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM), Villeneuve d'Ascq, France, du 14 mai 2007 au 16 mai 2007.
- A Valentin, J. Sée, S. Galdin-Retailleau, P. Dollfus, *Calcul de la relation de dispersion des phonons dans les nanocristaux de silicium*, Journées « Simulation et caractérisation » du GDR Nanoélectronique, Grenoble, France, du 19 octobre 2006 au 20 octobre 2006.
- A Valentin, H. Cazin d'Honincthun, *Calcul de la structure électronique du nanotube de carbone pour la modélisation du transport électronique*, 9èmes Journées du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM), Rennes, France, du 10 mai 2006 au 12 mai 2006.
- J. Sée, A. Valentin, S. Galdin-Retailleau, P. Dollfus, *Simulation de dispositifs à blocage de Coulomb sur semi-conducteur : des fonctions d'onde aux caractéristiques  $I(V)$* , Réunion Thématique Transport Electronique du GdR DFT++, Marseille, France, du 15 janvier 2007 au 17 janvier 2007.
- H. Cazin d'Honincthun, A. Valentin, S. Galdin-Retailleau, J. Sée, P. Dollfus, *Etude de la structure et du transport électroniques dans les nanotubes de carbone semiconducteurs*, Journées "Matériaux semiconducteurs pour nanostructures" du GdR Nanoélectronique, Villeneuve d Ascq, du 13 octobre 2005 au 14 octobre 2005.

---

## 5. Séminaires

- A Valentin, *Etude des phonons dans les nanocristaux de silicium et de leur impact sur le fonctionnement des dispositifs à blocage de Coulomb. Calcul de la dispersion des phonons dans les nanocristaux de silicium*, séminaire doctorant IEF, Orsay, France, 07 février 2007.

## 6. Rapports

- A Valentin, *Calcul de la structure de bandes du nanotube de carbone pour la modélisation du transport électronique*, Rapport de stage du Master 2 R Micro-Nanotechnologies, 60 pages, 2005.



## REFERENCES

- Angus, S. J., A. J. Ferguson, A. S. Dzurak and R. G. Clark (2007). "Gate-Defined Quantum Dots in Intrinsic Silicon." Nano letters **7**(7): 2051.
- Angus, S. J., A. J. Ferguson, A. S. Dzurak and R. G. Clark (2008). "A silicon radio-frequency single electron transistor." Applied Physics Letters **92**(11): 112103.
- Ashcroft, N. W. and N. D. Mermin (1976). Solid state physics. Saunders College, Philadelphia.
- Averin, D. V., A. N. Korotkov and K. K. Likharev (1991a). "Theory of single-electron charging of quantum wells and dots." Physical Review B **44**(12): 6199-6211.
- Averin, D. V. and K. K. Likharev (1991b). Single electronics: A correlated transfer of single electrons and cooper pairs in systems of small tunnel junctions. Mesoscopic phenomena in solids. P. A. L. B.L. Altshuler, R.A. Webb. Amsterdam, Elsevier Science Publishers BV. **30**.
- Bardeen, J. (1961). "Tunnelling from a Many-Particle Point of View." Physical Review Letters **6**(2): 57-59.
- Bardeen, J. and W. Shockley (1950). "Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals." Physical Review **80**(1): 72-80.
- Benisty, H. (1995). "Reduced electron-phonon relaxation rates in quantum-box systems: Theoretical analysis." Physical Review B **51**(19): 13281-13293.
- Bockelmann, U. and G. Bastard (1990). "Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases." Physical Review B **42**(14): 8947-8951.
- Born, M. and K. Huang (1954). Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford University Press, Oxford.
- Brockhouse, B. N. (1959). "Lattice Vibrations in Silicon and Germanium." Physical Review Letters **2**(6): 256-258.
- Brüech, P. (1982). Phonons: Theory and Experiments I. Springer-Verlag, Berlin.

- Bruus, H. and K. Flensberg (2004). Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics: An Introduction. Oxford University Press, Oxford.
- Büttiker, M. (1988). "Coherent and sequential tunneling in series barriers." IBM Journal of Research and Development **32**(1): 63-75.
- Campbell, I. H. and P. M. Fauchet (1986). "The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors." Solid State Communications **58**(10): 739-741.
- Cazin d'Honincthun, H. (2008). Des propriétés de transport des nanotubes de carbone au transistor : étude par simulation Monte-Carlo. Orsay, France, Université Paris-Sud 11.
- Chelikowsky, J. R. and M. L. Cohen (1976). "Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors." Physical Review B **14**(2): 556-582.
- Cheng, W. and S. F. Ren (2002). "Calculations on the size effects of Raman intensities of silicon quantum dots." Physical Review B **65**(20): 205305.
- Choi, B. H. (1998). "Fabrication and room-temperature characterization of a silicon self-assembled quantum-dot transistor." Applied Physics Letters **73**(21): 3129.
- Choi, B. H., Y. S. Yu, D. H. Kim, S. H. Son, K. H. Cho, S. W. Hwang, D. Ahn and B. G. Park (2002). "Double-dot-like charge transport through a small size silicon single electron transistor." Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **13**(2-4): 946-949.
- Clark, A. F., N. M. Zimmerman, E. R. Williams, A. Amar, D. Song, F. C. Wellstood, C. J. Lobb and R. J. Soulen Jr (1995). "Application of single electron tunneling: Precision capacitance ratio measurements." Applied Physics Letters **66**: 2588.
- Cochran, W. (1959a). "Theory of the Lattice Vibrations of Germanium." Physical Review Letters **2**(12): 495-497.
- Cochran, W. (1959b). "Theory of the Lattice Vibrations of Germanium." Proceedings of the Royal Society of London A **253**(1273): 260-276.
- Cochran, W. (1963). "Lattice vibrations." Reports on Progress in Physics **26**(1): 1-45.
- Cochran, W. (1971). "Lattice dynamics of ionic and covalent crystals." CRC Critical Reviews in Solid State Sciences **2**: 1-44.
- Cohen-Tannoudji, C., B. Diu and F. Laloë (1973). Mécanique quantique. Hermann, Paris.

- 
- Datta, S. (1997). Electronic Transport in Mesoscopic Systems. Cambridge University Press, Cambridge.
- De Salvo, B., C. Gerardi, S. Lombardo, T. Baron, L. Perniola, D. Mariolle, P. Mur, A. Toffoli, M. Gely and M. N. Semeria (2003). How far will silicon nanocrystals push the scaling limits of NVMs technologies? IEEE IEDM Technical Digest.
- Deleonibus, S. (2006). "Physical and technological limitations of NanoCMOS devices to the end of the roadmap and beyond." The European Physical Journal - Applied Physics **36**(3): 197-214.
- Deleruyelle, D., J. Cluzel, B. De Salvo, D. Fraboulet, D. Mariolle, N. Buffet and S. Deleonibus (2003). "Electrical characterization of fast transient phenomena in a Si-rich based non-volatile random access memory." Solid State Electronics **47**(10): 1641-1644.
- Deleruyelle, D., C. Le Royer, B. DeSalvo, G. Le Carval, M. Gely, T. Baron, J. L. Autran and S. Deleonibus (2004). "A new memory concept: the nano-multiple-tunnel-junction memory with embedded Si nano-crystals." Microelectronic Engineering **72**(1-4): 399-404.
- Dick, B. G. and A. W. Overhauser (1958). "Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals." Physical Review **112**(1): 90-103.
- Diu, B., C. Guthmann, D. Lederer and B. Roulet (1989). Physique Statistique. Hermann, Paris.
- Dollfus, P. (1997). "Si/SiGe heterostructures: Electron transport and field-effect transistor operation using Monte Carlo simulation." Journal of Applied Physics **82**: 3911.
- Dollfus, P. (1999). Etudes théoriques de structures pour l'électronique rapide et contribution au développement d'un simulateur particulière Monte Carlo. Orsay, Université Paris Sud. **Habilitation à Diriger les Recherches**.
- Dolling, G. (1963). Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids. IAEA, Vienna.
- Elzerman, J. M., R. Hanson, L. H. W. van Beveren, B. Witkamp, L. M. K. Vandersypen and L. P. Kouwenhoven (2004). "Single-shot read-out of an individual electron spin in a quantum dot." Arxiv preprint cond-mat/0411232.
- Faraci, G., S. Gibilisco, P. Russo, A. R. Pennisi, G. Compagnini, S. Battiato, R. Puglisi and S. La Rosa (2005). "Si/SiO<sub>2</sub> core shell clusters probed by Raman spectroscopy." The European Physical Journal B - Condensed Matter **46**(4): 457-461.



- 
- Faraci, G., S. Gibilisco, P. Russo, A. R. Pennisi and S. La Rosa (2006). "Modified Raman confinement model for Si nanocrystals." Physical Review B **73**(3): 33307.
- Ferry, D. K., R. Akis and J. P. Bird (2004). "Einselection in Action: Decoherence and Pointer States in Open Quantum Dots." Physical Review Letters **93**(2): 26803.
- Ferry, D. K. and S. M. Goodnick (1997). Transport in Nanostructures. Cambridge University Press, Cambridge.
- Fu, H., V. Ozolinš and A. Zunger (1999). "Phonons in GaP quantum dots." Physical Review B **59**(4): 2881-2887.
- Fujii, M., Y. Kanzawa, S. Hayashi and K. Yamamoto (1996). "Raman scattering from acoustic phonons confined in Si nanocrystals." Physical Review B **54**(12): 8373-8376.
- Fujiwara, A., H. Inokawa, K. Yamazaki, H. Namatsu, Y. Takahashi, N. M. Zimmerman and S. B. Martin (2006). "Single electron tunneling transistor with tunable barriers using silicon nanowire metal-oxide-semiconductor field-effect transistor." Applied Physics Letters **88**: 053121.
- Gautier, J. (1997). "Beyond CMOS: quantum devices." Microelectronic engineering **39**(1-4): 263-272.
- Gorman, J., D. G. Hasko and D. A. Williams (2005). "Charge-Qubit Operation of an Isolated Double Quantum Dot." Physical Review Letters **95**(9): 90502.
- Grabert, H. and M. H. Devoret (1992). Single Charge Tunneling: Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures. Plenum Press, New York.
- Harrison, W. A. (1956). "Scattering of Electrons by Lattice Vibrations in Nonpolar Crystals." Physical Review **104**(5): 1281-1290.
- Haug, H. and A. P. Jauho (1996). Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors. Springer, Berlin.
- Heinze, S., J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller and P. Avouris (2002). "Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors." Physical Review Letters **89**(10): 106801.
- Hepplestone, S. P. and G. P. Srivastava (2004). "The lattice dynamics of rectangular silicon nanowires." Physica Status Solidi C **1**(11): 2617-2620.
- Hepplestone, S. P. and G. P. Srivastava (2005). "Lattice dynamics of ultrasmall silicon nanostructures." Applied Physics Letters **87**: 231906.
- Hepplestone, S. P. and G. P. Srivastava (2006). "Lattice dynamics of silicon nanostructures." Nanotechnology **17**(13): 3288-3298.

- 
- Herman, F. (1959). "Lattice vibrational spectrum of germanium." Journal of Physics and Chemistry of Solids **8**: 405–418.
- Hocevar, M., P. Regreny, A. Descamps, D. Albertini, G. Saint-Girons, A. Souifi, M. Gendry and G. Patriarche (2007). "InAs nanocrystals on SiO<sub>2</sub> Si by molecular beam epitaxy for memory applications." Applied Physics Letters **91**(13).
- Hoffmann, E. A., N. Nakpathomkun, A. I. Persson, H. Linke, H. A. Nilsson and L. Samuelson (2007). "Quantum-dot thermometry." Applied Physics Letters **91**: 252114.
- Hofheinz, M., X. Jehl, M. Sanquer, G. Molas, M. Vinet and S. Deleonibus (2006). "Simple and controlled single electron transistor based on doping modulation in silicon nanowires." Applied Physics Letters **89**: 143504.
- Hofheinz, M., X. Jehl, M. Sanquer, G. Molas, M. Vinet and S. Deleonibus (2007). "Capacitance enhancement in Coulomb blockade tunnel barriers." Physical Review B **75**(23): 235301.
- Hu, X. and J. Zi (2002). "Reconstruction of phonon dispersion in Si nanocrystals." Journal of Physics: Condensed Matter **14**(41): L671-L677.
- Ikeda, H. and M. Tabe (2006). "Numerical study of turnstile operation in random-multidot-channel field-effect transistor." Journal of Applied Physics **99**: 073705.
- Inoshita, T. and H. Sakaki (1992). "Electron relaxation in a quantum dot: Significance of multiphonon processes." Physical Review B **46**(11): 7260-7263.
- Inoshita, T. and H. Sakaki (1996). "Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots." Physica B: Physics of Condensed Matter **227**(1-4): 373-377.
- Inoshita, T. and H. Sakaki (1997). "Density of states and phonon-induced relaxation of electrons in semiconductor quantum dots." Physical Review B **56**(8): 4355-4358.
- Javey, A., R. Tu, D. Farmer, J. Guo, R. Gordon and H. Dai (2004). "High Performance N-Type Carbon Nanotube Field Effect Transistors with Chemically Doped Contacts." Arxiv preprint cond-mat/0412349.
- Jiang, H. and J. Singh (1998). "Radiative and non-radiative inter-subband transition in self assembled quantum dots." Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **2**(1-4): 720-724.
- Johnson, F. A. (1974a). "A Bond Charge Model of Lattice Dynamics. I." Proceedings of the Royal Society of London A **339**(1616): 73-83.

- 
- Johnson, F. A. and K. Moore (1974b). "A Bond Charge Model of Lattice Dynamics. II." Proceedings of the Royal Society of London A **339**(1616): 85-96.
- Jones, G. M., B. H. Hu, C. H. Yang, M. J. Yang, R. Hajdaj and G. Heheine (2006). "Enhancement-mode metal-oxide-semiconductor single-electron transistor on pure silicon." Applied Physics Letters **89**: 073106.
- Kadanoff, L. P. and G. Baym (1994). Quantum Statistical Mechanics.
- Keating, P. N. (1966). "Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure." Physical Review **145**(2): 637-645.
- Kellermann, E. W. (1940). "Theory of the vibrations of the sodium chloride lattice." Phil. Trans. Roy. Soc. A. **238**(798): 513-548.
- Khalafalla, M. A. H., H. Mizuta and Z. A. K. Durrani (2006). "Identifying single-electron charging islands in a two-dimensional network of nanocrystalline silicon grains using Coulomb oscillation fingerprints." Physical Review B **74**(3): 35316.
- Kim, K., B. A. Mason and K. Hess (1987). "Inclusion of collision broadening in semiconductor electron-transport simulations." Physical Review B **36**(12): 6547-6550.
- Kittel, C. (1986). Introduction to solid state physics. Wiley New York.
- Koukos, K., E. Bedel-Pereira, O. Gauthier-Lafaye, E. Scheid, L. Bouscayrol, B. Franc, P. Arguel, S. Bonnefont, F. Lozes-Dupuy and G. Sarrabayrouse (2008). "Effect of Annealing Conditions on Photoluminescence Properties of Low-Pressure Chemical Vapour Deposition-Grown Silicon Nanocrystals." Japanese Journal of Applied Physics **47**(1): 130-132.
- Král, K. and Z. Khás (1998). "Electron self-energy in quantum dots." Physical Review B **57**(4): 2061-2064.
- Kulda, J., D. Strauch, P. Pavone and Y. Ishii (1994). "Inelastic-neutron-scattering study of phonon eigenvectors and frequencies in Si." Physical Review B **50**(18): 13347-13354.
- Lahmani, M., C. Dupas and P. Houdy (2004). Les nanosciences: nanotechnologies et nanophysique. Belin, Paris.
- Landolt-Börnstein, N. D. (1982). Functional Relationship in Science and Technology. Springer, Berlin.
- Lemme, M. C., T. J. Echtermeyer, M. Baus and H. Kurz (2007). "A Graphene Field Effect Device." IEEE Electronic Device Letters **28**: 282-281.

- 
- LeRoy, C. (2003). Modélisation et simulation des effets mono-électroniques dans les nano-dispositifs : application aux mémoires à peu d'électrons et à la logiques à bate de SET (Single-Electron Transistor). Grenoble, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- Li, G. H., K. Ding, Y. Chen, H. X. Han and Z. P. Wang (2000). "Photoluminescence and Raman scattering of silicon nanocrystals prepared by silicon ion implantation into SiO films." Journal of Applied Physics **88**: 1439.
- Li, X., X. Wang, L. Zhang, S. Lee and H. Dai (2008). "Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors." Science **319**(5867): 1229.
- Likharev, K. K. (1988). "Correlated discrete transfer of single electrons in ultrasmall tunnel junctions." IBM Journal of Research and Development **32**(1): 144-158.
- Likharev, K. K. (1998). "Layered tunnel barriers for nonvolatile memory devices." Applied Physics Letters **73**: 2137.
- Likharev, K. K. (1999). "Single-electron devices and their applications." Proceedings of the IEEE **87**(4): 606-632.
- Mahan, G. D. (1987). "Quantum transport equation for electric and magnetic fields." Physics Reports **145**(5): 251-318.
- Mahan, G. D. (2000). Many-particle Physics. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Maradudin, A. A., E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova (1971). Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation. Academic press, New York.
- Martin, R. M. (1968a). "Lattice Vibrations in Silicon: Microscopic Dielectric Model." Physical Review Letters **21**(8): 536-539.
- Martin, R. M. (1968b). "A simple bond charge model for vibrations in covalent crystals." Chemical Physics Letters **2**(4): 268-270.
- Martin, R. M. (1969). "Dielectric Screening Model for Lattice Vibrations of Diamond-Structure Crystals." Physical Review **186**(3): 871-884.
- Martin, R. M. (1970). "Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors." Physical Review B **1**(10): 4005-4011.
- McMurry, H. L., A. W. Solbrig and J. K. Boyter (1967). "The use of valence force potentials in calculating crystal vibrations." Journal of Physics and Chemistry of Solids **28**(12): 2359-2368.

- Meenderinck, C. and S. Cotofana (2007). "Computing Division Using Single-Electron Tunneling Technology." IEEE Transactions on Nanotechnology **6**(4): 451.
- Molas, G., D. Deleruyelle, B. De Salvo, G. Ghibaud, M. Gely, S. Jacob, D. Lafond and S. Deleonibus (2004). Impact of few electron phenomena on floating-gate memory reliability. IEEE IEDM Technical Digest.
- Molas, G., D. Deleruyelle, B. De Salvo, G. Ghibaud, M. Gely, L. Perniola, D. Lafond and S. Deleonibus (2006). "Degradation of floating-gate memory reliability by few electron phenomena." IEEE Transactions on Electron Devices **53**(10): 2610-2619.
- Nakajima, A., Y. Ito and S. Yokoyama (2002). "Conduction mechanism of Si single-electron transistor having a one-dimensional regular array of multiple tunnel junctions." Applied Physics Letters **81**: 733.
- Nelin, G. (1974). "Harmonic lattice dynamics of germanium." Physical Review B **10**(10): 4331-4339.
- Nilsson, G. and G. Nelin (1972). "Study of the Homology between Silicon and Germanium by Thermal-Neutron Spectrometry." Physical Review B **6**(10): 3777-3786.
- Noolandi, J. (1974). "Theory of crystal distortions in  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  and  $A^I B^{III} C_2^VI$  chalcopyrite semiconductors." Physical Review B **10**(6): 2490-2494.
- Nusimovici, M. A. and J. L. Birman (1967). "Lattice Dynamics of Wurtzite: CdS." Physical Review **156**(3): 925-938.
- Ohba, R., N. Sugiyama, K. Uchida, J. Koga and A. Toriumi (2002). "Nonvolatile Si quantum memory with self-aligned doubly-stacked dots." IEEE Transactions on Electron Devices **49**(8): 1392-1398.
- Ohkura, K., T. Kitade and A. Nakajima (2005). "Periodic Coulomb oscillations in Si single-electron transistor based on multiple islands." Journal of Applied Physics **98**: 124503.
- Paillard, V., P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn and F. Huisken (1999). "Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals." Journal of Applied Physics **86**: 1921.
- Palun, L. (2003). Etude prospective sur les dispositifs silicium à blocage de Coulomb dans une perspective d'application à la micro-électronique. Grenoble, France, Université Joseph Fourier - Grenoble I.

- 
- Parker, J. H., D. W. Feldman and M. Ashkin (1967). "Raman Scattering by Silicon and Germanium." Physical Review **155**(3): 712-714.
- Pekola, J. P., J. J. Vartiainen, M. Mottonen, O. P. Saira, M. Meschke and D. V. Averin (2008). "Hybrid single-electron transistor as a source of quantized electric current." Nature Physics **4**(2): 120.
- Pennelli, G., M. Piotto and G. Barillaro (2006). "Silicon single-electron transistor fabricated by anisotropic etch and oxidation." Microelectronic Engineering **83**(4-9): 1710-1713.
- Phillips, J. C. (1968). "Covalent Bond in Crystals. I. Elements of a Structural Theory." Physical Review **166**(3): 832-838.
- Pick, R. M., M. H. Cohen and R. M. Martin (1970). "Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation." Physical Review B **1**(2): 910-920.
- Price, D. L., J. M. Rowe and R. M. Nicklow (1971). "Lattice Dynamics of Grey Tin and Indium Antimonide." Physical Review B **3**(4): 1268-1279.
- Querlioz, D., J. Saint-Martin, A. Bournel and P. Dollfus (2008). "Wigner Monte Carlo simulation of phonon-induced electron decoherence in semiconductor nanodevices." Physical Review B (to be published).
- Rajput, B. D. and D. A. Browne (1996). "Lattice dynamics of II-VI materials using the adiabatic bond-charge model." Physical Review B **53**(14): 9052-9058.
- Rao, S., K. Mantey, J. Therrien, A. Smith and M. Nayfeh (2007). "Molecular behavior in the vibronic and excitonic properties of hydrogenated silicon nanoparticles." Physical Review B **76**(15): 155316.
- Reggiani, L., P. Lugli and A. P. Jauho (1987). "Quantum kinetic equation for electronic transport in nondegenerate semiconductors." Physical Review B **36**(12): 6602-6608.
- Ren, S. F., D. Lu and G. Qin (2001). "Phonon modes in InAs quantum dots." Physical Review B **63**(19): 195315.
- Richter, H., Z. P. Wang and L. Ley (1981). "The One Phonon Raman Spectrum in Microcrystalline Silicon." Solid State Communications **39**(5): 625-629.
- Rosenstock, H. B. (1963). "Sum Rule for Lattice Vibrations; Application to Forces in Diamond Structures." Physical Review **129**(5): 1959-1961.
- Rustagi, K. C. and W. Weber (1976). "Adiabatic bond charge model for the phonons in  $A_3B_5$  semiconductors." Solid State Communications **18**(6): 673-675.

- 
- Saint-Martin, J. (2005). Etude par simulation Monte-Carlo de MOSFET ultra-courts à grille multiple sur SOI. Orsay, France, Université Paris-Sud 11.
- Sée, J. (2003a). Théorie du blocage de Coulomb appliquée aux nanostructures semi-conductrices : modélisation des dispositifs à nanocristaux de silicium. Orsay, France, Université Paris-Sud 11.
- Sée, J., P. Dollfus and S. Galdin (2002a). "Comparison between a sp<sup>3</sup> d<sup>5</sup> tight-binding and an effective-mass description of silicon quantum dots." Physical Review B **66**(19): 193307.
- Sée, J., P. Dollfus and S. Galdin (2002b). "Comparison of a density functional theory and a Hartree treatment of silicon quantum dot." Journal of Applied Physics **92**: 3141.
- Sée, J., P. Dollfus and S. Galdin (2006a). "Theoretical investigation of negative differential conductance regime of silicon nanocrystal single-electron devices." IEEE Transactions on Electron Devices **53**(5): 1268-1273.
- Sée, J., P. Dollfus, S. Galdin and P. Hesto (2003b). "Simple one-dimensional model for electronic structure calculation of unbiased and biased silicon quantum dots in Coulomb blockade applications." Journal of Applied Physics **94**: 5053.
- Sée, J., P. Dollfus, S. Galdin and P. Hesto (2004). "Electronic properties of semiconductor quantum dots for Coulomb blockade applications." Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **21**(2-4): 496-500.
- Sée, J., P. Dollfus, S. Galdin and P. Hesto (2006b). "From wave-functions to current-voltage characteristics: overview of a Coulomb blockade device simulator using fundamental physical parameters." Journal of Computational Electronics **5**(1): 35-48.
- Seebeck, J., T. R. Nielsen, P. Gartner and F. Jahnke (2005). "Polarons in semiconductor quantum dots and their role in the quantum kinetics of carrier relaxation." Physical Review B **71**(12): 125327.
- Sham, L. J. (1965). "A Calculation of the Phonon Frequencies in Sodium." Proceedings of the Royal Society of London A **283**(1392): 33-49.
- Sham, L. J. (1974). Theory of Lattice Dynamics of Covalent Crystals. North-Holland, Amsterdam.
- Sinha, S. K. (1973). "Phonons in semiconductors." CRC Critical Reviews in Solid State Sciences **3**(3): 273-334.

- 
- Solbrig, A. W., Jr. (1970). "Valence Force Potentials for calculating crystal vibrations in silicon." Journal of Physics and Chemistry of Solids **32**: 1761-1769.
- Spansion. (2006). "Datasheet de la mémoire flash Spansion S29CD016J/S29CL016J." from [http://www.spansion.com/datasheets/s29cd016j-cl016j\\_kgd\\_sp\\_a2\\_e.pdf](http://www.spansion.com/datasheets/s29cd016j-cl016j_kgd_sp_a2_e.pdf).
- Stauber, T., R. Zimmermann and H. Castella (2000). "Electron-phonon interaction in quantum dots: A solvable model." Physical Review B **62**(11): 7336-7343.
- Tan, Y. T., T. Kamiya, Z. A. K. Durrani and H. Ahmed (2003). "Room temperature nanocrystalline silicon single-electron transistors." Journal of Applied Physics **94**: 633.
- Tekman, E. (1992). "Critical study of perturbative approaches to tunneling." Physical Review B **46**(8): 4938-4943.
- Thonhauser, T. and G. D. Mahan (2004). "Phonon modes in Si [111] nanowires." Physical Review B **69**(7): 75213.
- Tiwari, S., R. Farhan, H. Hussein, H. Allan, F. C. Emmanuel and C. Kevin (1996). "A silicon nanocrystals based memory." Applied Physics Letters **68**(10): 1377-1379.
- Tolpygo, K. B. (1961). "Long-range forces and the dynamical equations for homopolar crystals of the diamond type." Soviet Physics - Solid State **3**(3): 685-693.
- Tubino, R., L. Piseri and G. Zerbi (1972). "Lattice Dynamics and Spectroscopic Properties by a Valence Force Potential of Diamondlike Crystals: C, Si, Ge, and Sn." The Journal of Chemical Physics **56**: 1022.
- Tütüncü, H. M. and G. P. Srivastava (1996a). "Phonon dispersion on a GaAs (110) surface studied using the adiabatic bond charge model." Journal of Physics: Condensed Matter **8**(10): 1345-58.
- Tütüncü, H. M. and G. P. Srivastava (1996b). "Surface phonons on InP (110) with the adiabatic bond-charge model." Physical Review B **53**(23): 15675-15681.
- Tütüncü, H. M. and G. P. Srivastava (2000). "Phonons in zinc-blende and wurtzite phases of GaN, AlN, and BN with the adiabatic bond-charge model." Physical Review B **62**(8): 5028-5035.
- Uno, S., N. Mori, K. Nakazato, N. Koshida and H. Mizuta (2005). "Theoretical investigation of electron-phonon interaction in one-dimensional silicon quantum dot array interconnected with silicon oxide layers." Physical Review B **72**(3): 35337.



- 
- Urayama, J., T. B. Norris, J. Singh and P. Bhattacharya (2001). "Observation of Phonon Bottleneck in Quantum Dot Electronic Relaxation." Physical Review Letters **86**(21): 4930.
- Wang, Q., Y. F. Chen, S. B. Long, J. B. Niu, C. S. Wang, R. Jia, B. Q. Chen, M. Liu and T. C. Ye (2007). "Fabrication and characterization of single electron transistor on SOI." Microelectronic Engineering **84**(5-8): 1647-1651.
- Wasshuber, C. (1997). About single-electron devices and circuits. Wien, Technischen Universität Wien.
- Weber, W. (1974). "New Bond-Charge Model for the Lattice Dynamics of Diamond-Type Semiconductors." Physical Review Letters **33**(6): 371-374.
- Weber, W. (1977). "Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, Si, Ge, and  $\alpha$ -Sn." Physical Review B **15**(10): 4789-4803.
- Wilson, E. B., J. C. Decius and P. C. Cross (1955). Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. McGraw-Hill, New York.
- Xia, H., Y. L. He, L. C. Wang, W. Zhang, X. N. Liu, X. K. Zhang, D. Feng and H. E. Jackson (1995). "Phonon mode study of Si nanocrystals using micro-Raman spectroscopy." Journal of Applied Physics **78**: 6705.
- Yu, P. Y. and M. Cardona (2005). Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties. Springer, Berlin.
- Zhang, W., N. J. Wu, T. Hashizume and S. Kasai (2007). "Novel Hybrid Voltage Controlled Ring Oscillators Using Single Electron and MOS Transistors." IEEE Transactions on Nanotechnology **6**(2): 146-157.
- Zi, J. (1996). "Raman shifts in Si nanocrystals." Applied Physics Letters **69**(2): 200.
- Zi, J., K. Zhang and X. Xie (1997). "Comparison of models for Raman spectra of Si nanocrystals." Physical Review B **55**(15): 9263-9266.
- Zi, J., K. Zhang and X. Xie (1998). "Microscopic calculations of Raman scattering from acoustic phonons confined in Si nanocrystals." Physical Review B **58**(11): 6712-6715.
- Ziman, J. M. (1969). Elements of Advanced Quantum Theory. Cambridge University Press, Cambridge.

