HAL
open science

Théorie et simulation du transport quantique dans les nanostructures

Pierre Darancet

To cite this version:

Pierre Darancet. Théorie et simulation du transport quantique dans les nanostructures. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00363630v2

HAL Id: tel-00363630

https://theses.hal.science/tel-00363630v2

Submitted on 24 Feb 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.

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

Discipline : Physique

Présentée par

Pierre DARANCET

Théorie et simulation du transport quantique dans les nanostructures

À soutenir le 4 décembre 2008 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteur	Christophe DELERUE	Directeur de Recherche, IEMN Lille
Rapporteur	Gian-Marco RIGNANESE	Professeur, UCL Louvain
Examinateur	Xavier BLASE	Directeur de Recherche, Institut Néel Grenoble
Examinateur	Frank HEKKING	Professeur, LPMMC Grenoble
Examinateur	Nicolás LORENTE	Professeur, IRSAMC Toulouse
Examinateur	Dominique MAILLY	Directeur de Recherche, LPN Marcoussis
Directeur de thèse	Didier MAYOU	Directeur de Recherche, Institut Néel Grenoble
Directeur de thèse	Valerio OLEVANO	Chargé de Recherche, Institut Néel Grenoble

Thèse préparée au sein de l'Institut Néel, CNRS/UJF, Grenoble.

Table des matières

Introduction Générale **1**

1 Notions et Théories du transport quantique **5**
1.1 Introduction 5
1.2 Modèle de Drude et magnéto-résistance 6
1.2.1 Conductivité et Modèle de Drude 6
1.2.2 Transport sous champ magnétique : Oscillations de Shubnikov-de Haas et Effet Hall quantique 8
1.3 Approches de Landauer et post-Landauer 10
1.3.1 Problème effectif dans les approches Landauer et post-Landauer 11
1.3.2 Formule et traitement mésoscopique de Landauer 12
1.3.2.1 Dimensionnalité et résistance d'un conducteur balistique 12
1.3.2.2 Canaux de Landauer et transport cohérent 14
1.3.2.3 Définition d'un problème et terminologie dans les approches de Landauer et post-Landauer 16
1.3.2.4 Bilan du transport cohérent dans le formalisme de Landauer . . 17
1.3.3 Transport microscopique et Problème à $\mathcal{N}$ corps 18
1.3.3.1 Fonctions de Green 18
1.3.3.2 Hamiltonien et courant 20
1.3.3.3 Limite du transport non-interagissant 21
1.3.3.4 Cas général 22
1.3.3.5 Bilan du transport dans le formalisme de la théorie des fonctions de Green hors équilibre 23
1.3.4 Schémas *ab initio* et approches de Landauer 24
1.3.4.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité 24
1.3.4.2 DFT et transport cohérent 25
1.3.4.3 Au-delà de la DFT 26

2 Traitement *ab initio* des corrélations, et approximation GW dans le transport **27**
2.1 Introduction 27
2.2 Équations d' Hedin et Approximation GW 30
2.2.1 Choix de l'approximation GW 30
2.2.2 Équations d'Hedin et Approximation GW 31
2.2.3 L'approximation GW en pratique 33
2.3 Intégration dans le calcul de transport et implémentation pratique 38
2.3.1 Fonctions de Wannier 38
2.3.2 Introduction des corrélations par la formule de Meir & Wingreen 40
2.4 Fil d'or monoatomique 41
2.4.1 Application de la méthode 41
2.4.2 Effets de renormalisation sur la structure de bandes 43
2.4.3 Effets de renormalisation sur la conductance 43
2.4.4 Effets dynamiques 45
2.4.5 Comparaison avec l'expérience 50
2.5 Conclusion 51

3 Méthode des canaux effectifs et formule de Fisher-Lee généralisée 52
3.1 Introduction . . . 52
3.2 Canaux de Landauer généralisés . . . 54
3.2.1 Précisions sur la notion de canaux de Landauer . . . 54
3.2.2 Canaux effectifs . . . 55
3.3 Calcul des canaux effectifs par la méthode de la récursion matricielle . . . 55
3.3.1 Principes de la méthode de récursion . . . 55
3.3.2 Méthode de récursion matricielle dans le calcul des canaux effectifs . . . 57
3.3.2.1 Introduction . . . 57
3.3.2.2 Notations . . . 57
3.3.2.3 Algorithmie . . . 58
3.3.3 Évaluation de la convergence dans le cas métallique . . . 59
3.3.4 Méthodologie générale . . . 60
3.4 Chaînes de récursion et conductance . . . 60
3.4.1 Méthode des projecteurs . . . 60
3.4.2 Définitions et propriétés générales . . . 63
3.4.3 Conséquences sur la fonction de Green totale . . . 64
3.4.4 Projecteurs et Formule de Fisher-Lee . . . 65
3.4.5 Interprétation et discussion de la Formule de Fisher-Lee généralisée . . . 66
3.5 Implémentation pratique . . . 67
3.5.1 Calcul des $\Gamma_{L/R}$ et $\Sigma_{L/R}$ . . . 67
3.5.1.1 Méthode des matrices de transfert . . . 68
3.5.1.2 Méthode de récursion scalaire . . . 68
3.5.1.3 Terminaison analytique . . . 70
3.5.2 Calcul des $\tilde{\Gamma}_{L/R}$ et $\tilde{\Sigma}_{L/R}$ . . . 71
3.5.3 Calcul des $G^{r/a}_{C_C}$ . . . 72
3.6 Conclusion . . . 72

4 Transport électronique dans le Graphène 74
4.1 Introduction . . . 74
4.2 (Quelques) propriétés du graphène . . . 75
4.2.1 Structure liaisons fortes . . . 76
4.2.1.1 Maille élémentaire . . . 76
4.2.1.2 Relation de dispersion . . . 76
4.2.1.3 États propres . . . 78
4.2.1.4 Comportement en champ magnétique . . . 79
4.2.2 Graphène exfolié / Graphène épitaxié . . . 79
4.3 Transport électronique dans le graphène épitaxié . . . 81
4.3.1 Contexte expérimental et effet des rotations sur la structure électronique . 82
4.3.2 Expériences de magnéto-transport . . . 83
4.3.3 Analyse expérimentale et taux de diffusion . . . 84
4.3.4 Effets du couplage inter-plan sur la structure électronique . . . 86
4.3.4.1 Influence de R . . . 89
4.3.4.2 Influence de V . . . 92
4.3.5 Effets sur le magnétotransport . . . 94
4.3.6 Conclusion . . . 94
4.4 Transport électronique dans les constrictions nanométriques de graphène . . . 96
4.4.1 Introduction . . . 96
4.4.1.1 Structure électronique des rubans de Graphène . . . 96
4.4.1.2 Calculs des résistances de contact dans les constrictions de graphène 99
4.4.2 Effets de Diffraction . . . 99
4.4.2.1 Comportement en fonction de W, Interférences et taux d'injection 99
4.4.2.2 Mise en évidence des effets de diffraction . . . 102
4.4.2.3 Barrières de Diffraction . . . 104
4.4.3 Étude des dispositifs . . . 104
4.4.3.1 Nano-rubans et oscillations de Fabry-Perot . . . 104

4.4.3.2 Découplage effectif des constrictions et boîtes quantiques 108
4.4.3.3 Boîte quantique géométrique 109
4.4.3.4 Boîte quantique par fonctionnalisation chimique 110
4.4.4 Conclusion 112

Conclusion Générale **114**

A Formalisme des Projecteurs **117**
A.1 Propriétés générales 117
A.2 Dérivation de la formule de Fisher-Lee généralisée 118
A.2.1 Définitions 118
A.2.2 Dérivation 120

Bibliographie **121**

Introduction Générale

Le courant électrique traversant un échantillon lorsqu'une différence de potentiel lui est appliquée est un phénomène étudié depuis des temps bien antérieurs à la fondation de la mécanique quantique. Depuis les observations de Thalès de Milet à la liquéfaction de l'helium, la relation entre courant et tension a toujours été une caractéristique soigneusement sondée à la mesure des innovations technologiques, menant tour à tour à des révolutions industrielles, ou jalonnant les développements les plus modernes des théories scientifiques depuis les travaux de Maxwell. Au siècle dernier, l'avènement de la physique quantique a permis la compréhension des phénomènes de conduction par les porteurs de charge, en précisant la nature de ceux-ci, introduisant ce faisant les notions essentielles de cette discipline, désormais désignée sous le nom générique de « transport électronique ». En retour, l'étude du transport électronique a procuré à la mécanique quantique certaines de ces expériences et de ces comportements emblématiques, de l'effet tunnel à la supraconductivité, de la localisation d'Anderson aux effets Aharonov-Bohm, Aujourd'hui encore, cette étude reste au centre de toutes les attentions, avec notamment les attentes placées dans la théorie, encore manquante, de la supraconductivité à haute température, ou les perspectives excitantes et novatrices offertes par l'électronique moléculaire.

Néanmoins, si la mécanique quantique fournit un socle conceptuel pour la compréhension du transport électronique, la description de celui-ci n'en demeure pas moins un formidable défi théorique. Ainsi, que cela soit de par sa nature statistique hors équilibre, au travers du nombre de particules mises en jeu, ou du fait de la variété des événements pouvant s'opposer au mouvement des électrons, le transport électronique et ses mécanismes sous-jacents sont encore très loin d'être décrits de façon exacte. Ce constat est d'autant plus vrai que les dimensions des systèmes considérés s'éloignent de nos échelles macroscopiques, et rendent nos concepts usuels inopérants, comme cela peut être aujourd'hui le cas dans l'électronique moléculaire.

C'est dans ce contexte qu'intervient ce travail de thèse, celui de la description des propriétés de transport de dispositifs dont les tailles atteignent désormais l'échelle dite nanométrique, dimension de quelques atomes. Dans cette limite, les réponses en courant peuvent notablement différer de celles observées à notre échelle.

Ainsi, il est bien connu que, pour un élément conducteur de courant macroscopique, la relation entre le courant généré et la différence de potentiel appliquée, la fameuse loi d'Ohm, est une fonction de caractéristiques géométriques, proportionnelle à la surface et inversement proportionnelle à la longueur. La relation entre le courant de particules chargées I, induit par une différence de potentiel V, fait intervenir la notion de *conductance*, et ce, dans un système macroscopique comme microscopique. La conductance, notée $\mathcal{C}$, est la fonction réponse du système à l'application de la tension :

$$I = \mathcal{C} \times V \tag{1}$$

Dans l'hypothèse de la loi d'Ohm, cette conductance est donc essentiellement fonction des caractéristiques géométriques et s'écrit :

$$\mathcal{C} = \frac{\sigma S}{L} = \frac{S}{\rho L} \tag{2}$$

Le paramètre restant étant intimement lié aux caractéristiques intrinsèques du matériau, indifféremment désignées sous le nom de conductivité σ ou de son inverse, la résistivité ρ.

Cette relation est excessivement simple, et l'on s'est, de fait, longtemps interrogé sur l'étendue du domaine de validité de ce régime ohmique. Jusqu'à quelles dimensions pouvait-on expliquer le transport en dissociant géométrie de l'échantillon et caractéristiques intrinsèques du matériau ?

Ou, autrement dit, quand le « paysage » traversé par les électrons devient-il fonction de la taille de l'échantillon au point de modifier leur réponse à un champ électrique ?

Cette limite est apparue lorsque, la miniaturisation aidant, les systèmes étudiés ont atteint des tailles voisines des longueurs caractérisant la nature ondulatoire des électrons, signant par là-même l'acte de naissance de la physique du transport mésoscopique [1]. Ces longueurs caractéristiques, essentiellement au nombre de trois : longueur d'onde de De Broglie, libre parcours moyen élastique, et longueur de cohérence de phase, amènent ainsi à de grandes corrections sur la conductance lorsqu'elles deviennent comparables aux caractéristiques géométriques de l'échantillon. Ces « corrections ondulatoires » amènent aussi à repenser la physique du transport comme celle d'un mouvement de particules isolées dans un paysage perturbé par la diffusion, les interférences et les effets de confinement. Dans les dernières décennies, le champ de la physique mésoscopique a montré combien cette description pouvait être pertinente dans l'étude de la conductance des systèmes micro- et sub-micrométriques. Au rang de ces succès figurent notamment les phénomènes de localisation d'Anderson ou les oscillations d'Aharonov-Bohm. Cette vision, souvent nommée description semi-classique, des porteurs de charges s'est avérée particulièrement viable, si bien que la théorie mésoscopique semblait pouvoir accompagner la course à la miniaturisation indéfiniment.

Cependant, lorsque les densités de courant, les effets du confinement, ou les interactions entre particules deviennent dominants au point de considérablement modifier la structure électronique des échantillons en regard de la structure macroscopique, comme cela est le cas dans les nanostructures, la physique du transport n'est plus une simple extention de la physique mésoscopique, et les concepts de celle-ci s'appliquent alors avec beaucoup plus de parcimonie. Allant de pair avec les progrès expérimentaux, ainsi qu'avec ceux réalisés dans la théorie et la capacité de calcul des ordinateurs, l'idée qu'une physique du transport différente émerge à l'échelle du nanomètre s'est ainsi progressivement imposée. Cette physique est souvent désignée sous le nom de transport quantique [2]. Le postulat sous-jacent est alors que la structure électronique de dispositifs nanométriques ne peut plus être approchée par un potentiel statique dans lequel évoluent des particules indépendantes, et la clé de la description du transport à cette échelle réside ainsi dans la prise en compte d'une structure électronique et d'interactions entre particules réalistes.

Comme les zones actives des dispositifs atteignent des tailles de quelques centaines d'atomes, on peut alors entretenir l'objectif de pouvoir prédire la caractéristique courant-tension d'un système à partir de la simple donnée de sa composition et de sa configuration géométrique.

Les méthodes dites *ab initio*, permettant le calcul d'une structure électronique à partir de ces données, existent, et sont notamment dérivées du calcul de l'état fondamental par la théorie de la fonctionnelle de la densité [3, 4]. Des extensions de cette théorie, ou son couplage avec d'autres méthodes venant principalement de la théorie des champs [5, 6] permettent quant à elles le calcul des états excités, des interactions entre électrons, ou entre les électrons et les vibrations du réseau cristallin. Ces méthodes s'appliquent aujourd'hui avec succès à la prédiction de ces propriétés, pour une vaste gamme de système allant jusqu'à des tailles de quelques centaines d'atomes, soit une taille comparable aux configurations effectivement obtenues par les expérimentateurs du transport. Le couplage entre ces méthodes et les calculs de transport quantique devient alors un enjeu primordial.

Ce travail, visant à améliorer la compréhension du transport quantique *ab initio* dans les nanostructures, se situe donc dans ce contexte, à la confluence de méthodes de détermination de la structure électronique performantes, et d'un nécessaire développement méthodologique et théorique du transport quantique.

En effet, l'intégration d'une structure électronique réaliste dans le calcul de transport est une tâche difficile, dont la majeure partie reste à accomplir, et les approximations utilisées par la communauté sont souvent drastiques. Les difficultés rencontrées tiennent à plusieurs facteurs. Le nombre de particules actives tout d'abord, beaucoup trop important pour permettre un calcul basé sur la résolution directe de l'équation de Schrödinger. Mais aussi la nature même du problème de transport, problème statistique irréversible hors équilibre. Un des principaux problèmes qui en découle est notamment la façon de considérer l'origine du flux de courant provoqué par les contacts du circuit. À l'image de beaucoup de problèmes de statistique hors équilibre, ces points restent pour l'essentiel des questions ouvertes, et les approches du problème de transport quantique sont toutes fondées sur un point de vue particulier et simplificateur du problème de transport originel. Elles ne sont, qui plus est, pas toujours équivalentes entre elles.

Dans la grande variété de ces approches, il est tout de même possible de distinguer deux familles principales, héritées de la physique mésoscopique, mais dépassant aujourd'hui largement son cadre : Les approches *de type* Kubo [7], et celles *de type* Landauer [8], dont nous donnerons une définition plus précise par la suite.

C'est aux approches appartenant à la famille de Landauer que s'intéressera essentiellement cette thèse. Elles définissent la conductance à partir de la probabilité d'un électron arrivant sur le dispositif d'être transmis de l'autre côté. La conductance va ainsi être directement proportionnelle à cette probabilité, nommée transmittance et notée $\mathcal{T}$,

$$\mathcal{C} = \mathcal{C}_0 \mathcal{T} \times M = \frac{2e^2}{h} \mathcal{T} \times M \tag{3}$$

Les deux autres ingrédients de cette formule de la conductance sont le quantum de conductance $\mathcal{C}_0$ et un nombre entier M, d'autant plus faible que le confinement est fort. Cette expression de la conductance apparaît ainsi comme bien différente du cas ohmique.

Dans un premier temps, nous étudierons plus en détail ce formalisme, ses conséquences théoriques, et introduirons les concepts qui nous serviront par la suite. Nous verrons que définir la conductance à partir de la probabilité de transmission permet l'usage des techniques basées sur les fonctions de Green, assurant un couplage aisé avec les méthodes de calcul *ab initio* de la structure électronique. De plus, le concept de transmittance peut se généraliser au cas où le transport dans le dispositif fait intervenir des collisions entre électrons ou entre les électrons et les vibrations du réseau. Ce point permet le couplage avec une théorie bien plus générale, et plus puissante que le formalisme de Landauer, nommée théorie des fonctions de Green hors équilibre. Dans ces approches Landauer et post-Landauer, nous verrons que toute l'inconnue du système est rejetée dans des termes, les self-énergies, supposés décrire l'influence des contacts comme l'effet des interactions.

Après ce chapitre introductif, nous présenterons notre travail, qui se consacre aux méthodes de calcul de ces self-énergies.

Ainsi, nous commencerons par définir une méthodologie permettant l'inclusion des corrélations électroniques, c'est-à-dire le calcul de la self-énergie consécutive aux diffusions électron-électron dans le calcul de transport. Nous verrons comment une self-énergie complète, comme celle calculée au travers de l'approximation GW, influence les propriétés d'un système réaliste. Ce système sera la chaîne d'or mono-atomique, système standard du transport quantique, nous permettant de nous comparer avec les caractéristiques expérimentales et de proposer une interprétation pour ces dernières.

Nous nous intéresserons ensuite au calcul des self-énergies de contact. Nous mettrons ainsi au point une technique capable de calculer exactement les résistances de contact à partir de la connaissance du Hamiltonien en espace réel du système. Notre méthode fait intervenir une notion fondamentale du formalisme de Landauer, ou, plus exactement, une version généralisée de cette notion, celle de canaux effectifs de conduction. Nous verrons comment calculer ces canaux grâce à la méthode de récursion matricielle, et comment, à partir de ces canaux effectifs, nous pouvons dériver une formule de la conductance, appelée formule de Fisher-Lee généralisée. En plus d'être plus conforme aux idées originales du formalisme de Landauer, nous verrons que cette formule permet une très grande économie en terme de coût calculatoire.

Ceci conclura la partie consacrée aux développements méthodologiques de cette thèse. Le restant de ce travail sera alors consacré à l'étude du transport dans un système particulier, le graphène. Bien que ses propriétés aient été étudiées depuis des dizaines d'années, ce système a été synthétisé pour la première fois en 2004, causant un véritable séisme dans la communauté, et déclenchant un enthousiasme grandissant au fur et à mesure de l'observation de ses propriétés étonnantes.

Dans ce contexte, nous verrons tout d'abord comment expliquer les surprenantes propriétés de magnéto-transport de ce matériau. Nous mettrons ainsi en évidence le rôle que peut avoir la structure multi-couches des échantillons synthétisés par épitaxie sur le carbure de silicium, et comment la prise en compte de cette structure permet de résoudre le paradoxe apparent entre la faiblesse des oscillations de Shubnikov-de Haas, et les longueurs de cohérence de phase très importantes observées dans ce matériau.

Enfin, nous étudierons la conductance de nanostructures de graphène couplées à des demi-plans de graphène infinis. Ce système constitue un système de choix pour la fabrication de

dispositifs à base de graphène, ainsi que pour l'application de notre méthode de calcul des résistances de contact. Nous montrerons grace à celle-ci que le transport quantique de telles structures peut essentiellement être compris en terme de diffraction d'électrons. Notre méthode et cette analogie nous permettront alors d'étudier une vaste gamme de nanostructures de graphène : ouvertures, boîtes quantiques ou nano-rubans.

Chapitre 1

Notions et Théories du transport quantique

1.1 Introduction

Nous présentons, dans ce premier chapitre, les notions et les formalismes qui nous serviront dans la suite de ce travail. Le transport en lui-même présente une multitude d'approches, et s'appuie fortement sur les calculs de structure électronique, autre vaste champ de la physique théorique. De plus, du fait de sa nature méthodologique, notre travail aurait requis une grande précision dans la description des méthodes de l'état de l'art, afin de clairement cerner leurs insuffisances. Développer ainsi l'ensemble des théories en présence aurait ainsi été une tâche impossible, du moins en si peu de pages.

C'est pourquoi, nous avons fait le choix de ne nous concentrer, dans ce premier chapitre, que sur les idées générales, les concepts, et les postulats des formalismes que nous utiliserons dans la suite de notre travail. De même, nous ne nous attarderons pas, ou peu sur le détail mathématique, à l'image de notre description très utilitariste de la théorie des fonctions de Green hors équilibre.

En contrepartie, les trois chapitres suivants, décrivant notre travail, seront conçus comme autant d'entités autonomes, et le lecteur pourra trouver dans leurs introductions les prérequis nécessaires à la compréhension des méthodes actuelles, ainsi que la description de leurs forces et faiblesses.

Ce premier chapitre doit, ainsi, davantage être lu comme une introduction aux théories et notions en vigueur, que comme une description précise de l'état de l'art. À titre d'exemple, le lecteur intéressé par la résistance de contact, trouvera ici même la description de cette notion, de son origine, et de son traitement dans le formalisme de Landauer, et dans celui de la théorie des fonctions de Green hors équilibre. Il se reportera à l'introduction de notre chapitre 3, traitant du calcul des résistances de contact, pour la discussion précise des méthodes actuelles.

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, les approches du transport quantique dans les nanostructures sont essentiellement de deux types, qui sont souvent désignés sous les noms génériques de famille de Kubo et famille de Landauer. Ces noms sont hérités de la physique mésoscopique, et des formalismes développés par ces deux auteurs dans ce contexte, ayant tous deux permis de notables avancées dans la compréhension du transport quantique.

La différence principale entre ces deux types de méthodes vient de la façon de traiter la *cause* du courant. Comme nous l'avons évoqué plus haut, la nature même du problème de transport -celle d'un problème statistique hors équilibre- rend difficile voire impossible la description du Hamiltonien des contacts, du générateur de courant, etc. L'origine physique du courant dans un système considéré, que celle-ci soit électro-chimique, capacitive, ou autre n'est donc quasiment jamais prise en compte dans les méthodes cherchant à décrire le transport quantique. Une fois posée cette limitation, on doit donc traiter cette origine du courant de manière approchée. Toutes les méthodes cherchant à décrire le transport quantique reposent donc sur un présupposé fondamental dans leur description des contacts, et non pas sur une approximation d'un système d'équations commun.

C'est à l'aune de ce choix, ou, étant donné le degré d'approximation, de ce point de vue, que

se différencient les familles d'approches du transport quantique. On peut ainsi distinguer deux points de vue principaux [2] :

- Le courant électrique dans un système est la réponse de ce système à un champ électrique appliqué. Le champ électrique est la cause, et le courant la conséquence.
- Le courant électrique dans un système est déterminé par la réponse du système à un flux incident. Ce flux incident redéfinit la distribution des charges à l'intérieur du système, et génère un champ électrique. Ce champ électrique dans l'échantillon est donc la conséquence d'un courant.

Pour le premier choix, celui fait par la famille d'approches de Kubo, pouvant regrouper les approches de Drude [9], Kubo [7], ou Boltzmann [10], le courant se calcule comme la réponse d'un système fermé à un champ électrique externe. Dans le deuxième cas, celui de la famille de Landauer, il se calcule comme la capacité de transmission d'un flux incident au travers d'un système ouvert, ce qui correspond aux approches de Landauer [8], de Caroli, Combescot, Nozières et Saint-James [11] et de Meir & Wingreen [12].

Il va de soi que, dans les regroupements faits en fonction de l'origine physique du courant, les niveaux d'approximations considérés sont très différents, allant de l'approximation la plus drastique aux formalismes les plus complets. Cependant, il reste que ces deux points de vue définissent le *problème effectif* de transport quantique à traiter. Si les deux approches mènent bien entendu souvent à des résultats identiques, elles ne sont pas dérivées d'un système d'équations commun, mais d'une simplification arbitraire du problème initial.

Ce point implique que, quel que soit le niveau d'élaboration théorique considéré par la suite, une théorie exacte de ces problèmes effectifs ne serait pas une théorie exacte du problème de transport quantique.

En dépit de cette transformation du problème initial, nous allons voir que la description du problème effectif demeure un formidable défi théorique, et que nombre d'approximations restent à ce point nécessaires avant de pouvoir effectuer un calcul des propriétés de transport.

Nous parcourrons, dans ce chapitre, deux fois le chemin menant de l'approximation la plus simple à des descriptions plus complètes.

Tout d'abord, nous décrirons une approche appartenant à la famille de Kubo, constituant la plus simple approche microscopique d'un problème de transport, le modèle de Drude, qui nous semble aussi l'approche la plus intuitive. Nous constaterons son insuffisance dans le cas du magnéto-transport à fort champ, lorsque le champ magnétique introduit des niveaux de Landau bien séparés en énergie. Nous mettrons alors en évidence la relation avec l'approximation semi-classique que nous utliserons au chapitre 4.3. Nous nous arrêterons alors à cette introduction des concepts clés du transport mésoscopique que sont la mobilité, le taux de diffusion et la densité de porteurs.

Puis nous changerons de point de vue, et nous consacrerons aux approches de la famille de Landauer, qui occuperont la majeure partie de ce travail de thèse. Nous décrirons tout d'abord en détail le problème effectif des approches Landauer et post-Landauer. Nous donnerons alors la solution la plus approximée de ce problème, à savoir la formule mésoscopique de Landauer. Cela nous permettra d'introduire les très importants concepts de résistance d'un conducteur balistique et de canaux de conduction. Nous nous concentrerons alors sur le formalisme permettant de traiter exactement le problème effectif précédent, celui des fonctions de Green hors équilibre. Nous verrons les liens entre une formule microscopique du courant et la formule mésoscopique de Landauer.

Nous finirons ce chapitre en examinant rapidement les méthodes actuelles de traitement du transport quantique, à la lumière de ces indications théoriques.

1.2 Modèle de Drude et magnéto-résistance

1.2.1 Conductivité et Modèle de Drude

Le modèle de Drude constitue sans doute l'approche la plus simple visant à faire le lien entre une conductance macroscopique et une description microscopique des phénomènes de transport.

Elle permet donc de relier les grandeurs microscopiques comme la masse effective m des électrons, et la densité de porteurs n, à l'expression de la conductance usuelle.

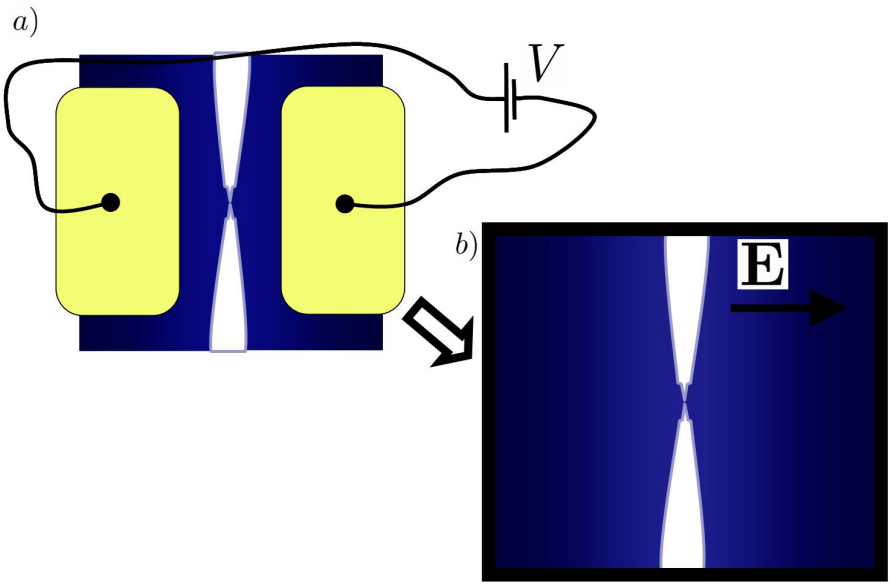


FIG. 1.1 – Simplification du problème de transport réel a), en un problème de transport effectif b) traité dans les approches de type Kubo [7]. Le système est considéré fermé et soumis à un champ externe $\mathbf{E}$, censé reproduire l'action des contacts. La réponse en courant à ce champ détermine la conductance du système. Dans le modèle de Drude, qui nous intéresse ici et qui peut être assimilé à l'approximation la plus drastique de cette approche, le champ est supposé uniforme dans le système, ce à quoi s'ajoutent des postulats supplémentaires sur les mécanismes de collision et l'homogénéité en énergie de la densité de porteurs.

Restons pour le moment dans le régime ohmique, dont nous connaissons la conductance :

$$\mathcal{C} = \frac{\sigma S}{L} \tag{1.1}$$

Ou, si l'on veut utiliser des grandeurs indépendantes des dimensions de l'échantillon et utilisant donc la conductivité σ :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \tag{1.2}$$

Où $\mathbf{E}$ est le champ électrique externe, et $\mathbf{j}$ est le vecteur densité de courant.

Ce dernier s'écrit simplement comme le nombre de porteurs n de charge e, se déplaçant à la vitesse $\mathbf{v}$:

$$\mathbf{j} = en\mathbf{v} \tag{1.3}$$

Nous nous plaçons donc, provisoirement, dans le point de vue selon lequel le courant est provoqué par la réponse du système à un champ externe, $\mathbf{E}$, comme illustré dans la figure (1.1). Par simplicité, nous prenons un champ uniforme dans le système et statique, de sorte que la conductivité soit indépendante du temps.

Les électrons se déplaçant sous l'action d'un champ électrique ne vont pas être accélérés indéfiniment, et vont subir des chocs dans le système. Ces chocs peuvent être des diffusions par des impuretés, des collisions avec les vibrations du réseau, ou entre porteurs de charge. L'hypothèse importante par la suite n'est pas tant la nature de ces diffusions, mais le fait qu'elles soient indépendantes entre elles. Le scénario imaginé dans le modèle de Drude est donc celui-ci : Après une collision et avant que la collision suivante ne survienne, l'électron est accéléré par le champ externe. Nous supposons aussi, qu'à la suite immédiate d'une collision, la direction de la vitesse n'est pas orientée préférentiellement, et que les vitesses des électrons $\mathbf{v}_0$ juste après une collision ne contribuent pas à la vitesse moyenne des électrons $\mathbf{v}$, c'est-à-dire $\langle \mathbf{v}_0 \rangle = 0$.

Si, à la suite du champ extérieur, le courant atteint une valeur d'équilibre, c'est que l'impulsion donnée par le champ extérieur est exactement égale à celle perdue dans des chocs, dont la nature

et l'origine ne nous intéressent pas ici. Ceci se traduit par l'équation :

$$\left[\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right]_{ext} = \left[\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right]_{dif} \tag{1.4}$$

Où les indices ext/dif font référence respectivement aux variations d'impulsion consécutives au champ extérieur et aux diffusions.

Si l'électron est accéléré entre deux collisions par le champ extérieur, son changement d'impulsion est nécessairement proportionnel au champ externe $\mathbf{E}$:

$$\left[\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right]_{ext} = e\mathbf{E} \tag{1.5}$$

De plus, si l'on appelle τ_{imp} le temps moyen de relaxation de l'impulsion des porteurs :

$$\left[\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right]_{dif} = \frac{m\mathbf{v}}{\tau_{imp}} \tag{1.6}$$

En se rappelant l'expression de $\mathbf{j}$ en fonction du vecteur vitesse $\mathbf{v}$, on peut écrire la relation de Drude :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_{imp}}{m} \tag{1.7}$$

Le temps de relaxation de l'impulsion est alors la seule inconnue du problème et est, en pratique, déterminé par l'expérience.

Cette description des phénomènes de migration des porteurs, bien que très sommaire, contient cependant une notion importante liée à l'origine physique des phénomènes de résistance : l'impulsion des électrons change, et la résistance est d'autant plus grande que ce changement est rapide.

Si l'on s'intéresse à la conductance d'un échantillon de longueur L et de section S, la formule précédente est équivalente à :

$$\mathcal{C} = \frac{ne^2\tau_{imp}}{m} \times \frac{S}{L} \tag{1.8}$$

De plus, une grandeur souvent utilisée est la mobilité μ des électrons :

$$\mu = \frac{e\tau_{imp}}{m} \ , \quad \text{et} \quad \mathbf{v} = \mu\mathbf{E} \tag{1.9}$$

Définissant le rapport entre la vitesse moyenne acquise par les électrons sous l'effet d'un champ $\mathbf{E}$, et l'intensité de celui-ci.

1.2.2 Transport sous champ magnétique : Oscillations de Shubnikov-de Haas et Effet Hall quantique

Une des plus aisées façons de mettre au jour certaines des (nombreuses) carences du modèle de Drude est de comparer les expériences dans les systèmes bidimensionnels et le calcul de la conductivité, lorsque qu'au champ électrique externe $\mathbf{E}$, s'ajoute une composante magnétique $\mathbf{B}$.

Nous considérons donc une expérience où un conducteur bidimensionnel, confiné dans la direction z, est soumis à un champ magnétique appliqué le long de cette direction.

Reprenons donc l'hypothèse d'un régime stationnaire du courant :

$$\left[\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right]_{ext} = \left[\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right]_{dif} \tag{1.10}$$

Mais cette fois en posant :

$$\left[\frac{d\mathbf{p}}{dt}\right]_{ext} = e\left[\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}\right] \tag{1.11}$$

Nous avons donc :

$$\frac{m\mathbf{v}}{\tau_{imp}} = e\left[\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}\right] \tag{1.12}$$

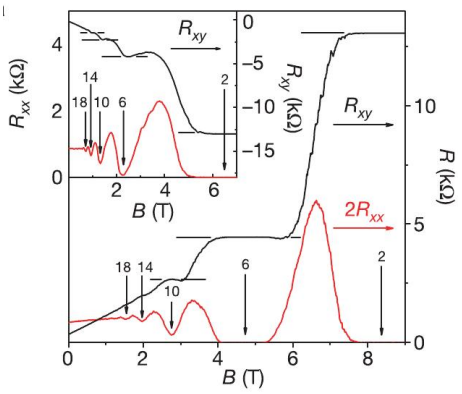


FIG. 1.2 – Magnéto-résistances longitudinale R_{xx} ($R_{xx} = L/W \times \rho_{xx}$, ligne rouge), et transverse R_{xy} (ligne noire), mesurées dans un échantillon de graphène à une température $T = 1,2K$. D'après [13]. Si R_{xx} et R_{xy} possèdent les dépendances prédites par le modèle de Drude à bas champ, on voit que des oscillations de grande ampleur se produisent à fort champ, autour des valeurs prédites par le modèle de Drude..

Ce qui peut s'écrire :

$$\begin{bmatrix} \frac{m}{e\tau_{imp}} & -B \\ +B & \frac{m}{e\tau_{imp}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \tag{1.13}$$

En se rappelant l'expression du vecteur $\mathbf{j}$ en fonction de la vitesse $\mathbf{v}$, et que $\sigma = \frac{ne^2\tau_{imp}}{m}$ et $\mu = \frac{e\tau_{imp}}{m}$, on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sigma} & -\frac{B}{en} \\ +\frac{B}{en} & \frac{1}{\sigma} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} \tag{1.14}$$

Où on peut définir la matrice de résistivité $\rho(x, y)$ commé étant :

$$\rho(x, y) = \frac{1}{\sigma} \begin{bmatrix} 1 & -\mu B \\ +\mu B & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ -\rho_{xy} & \rho_{xx} \end{bmatrix} \tag{1.15}$$

Cette matrice a deux éléments indépendants, $\rho_{xx} = \frac{1}{\sigma}$ et $\rho_{xy} = \frac{B}{en}$. En outre, ρ_{xx} est prédit constant en fonction du champ magnétique tandis que ρ_{xy} est supposé avoir une dépendance linéaire.

Les expériences permettant de mesurer les composantes de ce tenseur de résistivité sont basées sur une géométrie dite en croix de Hall, mesurant les tensions longitudinale et transverse, tout en imposant un courant uniforme dans le circuit. De telles mesures permettent ainsi d'extraire directement les résistivités ρ_{xx} et ρ_{xy} d'un échantillon en fonction du champ magnétique, permettant de déduire sa densité de porteurs n et leur mobilité μ à partir du rapport de ces deux quantités. Un exemple du résultat de telles mesures, en l'occurrence dans le cas du graphène qui nous occupera plus loin, est montré dans la figure (1.2).

On voit qu'à fort champ magnétique, il existe un fort désaccord entre les prédictions du modèle de Drude et la réalité expérimentale : Si ρ_{xx} semble bien présenter une valeur d'équilibre ne variant pas avec le champ magnétique, tandis que ρ_{xy} possède une tendance proportionnelle à celui-ci, on voit que des oscillations de grande ampleur sont surimprimées. Ces « écarts » au modèle de Drude ressemblent à une sinusoïde sur ρ_{xx}, tandis qu'ils prennent la forme de paliers très bien définis sur ρ_{xy}. Si nous avons pris ici l'exemple récent du graphène, de telles oscillations sur ρ_{xx} furent observées dans les métaux dès les années 30, et présentent une très grande amplitude dans la plupart des systèmes bidimensionnels cohérents, en particulier les hétérojonctions. Les paliers sur ρ_{xy} furent observés sur des gaz d'électrons bidimensionnels pour la première fois en 1980 par Von Klitzing [14].

Ces oscillations ont pour nom *oscillations de Shubnikov-de Haas* s'agissant de ρ_{xx}, tandis que la présence de paliers sur ρ_{xy} est associée à *l'effet Hall quantique*.

Nous allons nous pencher plus en détail sur l'origine des oscillations de Shubnikov-de Haas, tandis que nous laisserons le lecteur libre de se documenter par lui-même sur la vaste question que constitue l'effet Hall quantique, par exemple au travers des références [15, 16]. La description de cet effet pourrait, en effet, aisément occuper un chapitre du présent travail, sans que nous en eussions une grande utilité par la suite. Les oscillations de Shubnikov-de Haas en constituent, de plus, un important préalable.

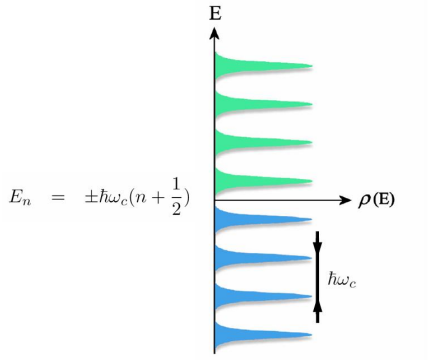


FIG. 1.3 – Densité d'états en énergie $n(E)$ pour un gaz d'électrons bidimensionnel dans un champ magnétique non nul. Il est important de noter que la quantification est telle que $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_c$, et que le niveau de Landau $n = 0$ n'est donc pas d'énergie nulle.

La cause des oscillations de Shubnikov-de Haas vient de la discrétisation de la densité d'états à fort champ magnétique. En effet, la présence d'un champ magnétique a pour conséquence d'ajouter une règle de quantification sur les états autorisés, comme illustré dans la figure (1.3). Dans le cas d'un gaz d'électrons bidimensionnel, la densité d'états en forme de marche sera par exemple remplacée par des niveaux de Landau régulièrement espacés d'un intervalle $\hbar\omega_c$. Dans l'hypothèse où aucun mécanisme de collision ne serait présent dans le système, ces niveaux de Landau auraient la forme de pics de Dirac. Comme, à l'instar du temps de relaxation de l'impulsion τ_{imp}, il existe des mécanismes tendant à donner un temps de vie fini à ces états, ces pics de Dirac sont en réalité élargis. Si l'espacement entre les niveaux consécutif au champ magnétique est plus important que l'élargissement de ceux-ci dû aux mécanismes de diffusion, le « paysage » de densité d'états variera très fortement en fonction de l'énergie.

La variation du champ magnétique a pour effet de changer les positions en énergie de ces niveaux au travers de la valeur de $\hbar\omega_c$. Comme la position des niveaux de Landau bouge, le niveau de Fermi du système va tour à tour se situer dans un niveau, ou entre deux niveaux, correspondant alors réciproquement à un maximum et à un minimum de conductance.

En effet, si l'on se rappelle l'équation (1.7) et la formule de Drude sur la conductance, on voit que la conductivité est directement proportionnelle au nombre de porteurs n. La variation de la position du niveau de Fermi par rapport aux niveaux de Landau va avoir pour effet de faire varier n, qui deviendra une fonction $n(B)$. La conductivité s'écrira donc, si l'on suppose que le mécanisme de diffusion est indépendant du champ magnétique :

$$\sigma(B) = \frac{n(B)e^2\tau_{imp}}{m} \tag{1.16}$$

Au-delà de nous fournir les éléments théoriques qui nous serviront au chapitre 4, ce point constitue une première illustration de l'influence sur les propriétés de transport d'une structure électronique perturbée par le confinement, en l'occurrence magnétique.

1.3 Approches de Landauer et post-Landauer

Nous présentons maintenant les formalismes dans lesquels évoluera essentiellement cette thèse, ceux appartenant à la famille des approches de Landauer. Ces formalismes visent à décrire un problème effectif commun à la formule mésoscopique de Landauer, et à sa très large généralisation microspique par la théorie des fonctions de Green hors équilibre.

Historiquement, l'idée de partir du calcul de la diffusion d'un flux de porteurs pour calculer la résistance est antérieure à Landauer, et remonte aux tout débuts de la mécanique quantique [17]. Cependant, la nouveauté qu'introduisit Landauer [8] fut l'idée que la présence de centres diffuseurs dans la zone que traverse le courant, puisse contenir une réponse à ce flux, sous formes de champs locaux qui perturbent la dynamique des porteurs.

Dans un premier temps, nous présenterons ce problème effectif et développerons ses postulats sur la nature des contacts. Puis, nous décrirons le traitement mésoscopique approximé de ce problème, qui fait apparaître la notion essentielle de canaux de conduction. La dernière partie de cette section sera consacrée au traitement en principe exact du problème effectif initial, celui fait au travers de la théorie des fonctions de Green hors équilibre. Celle-ci permet une définition

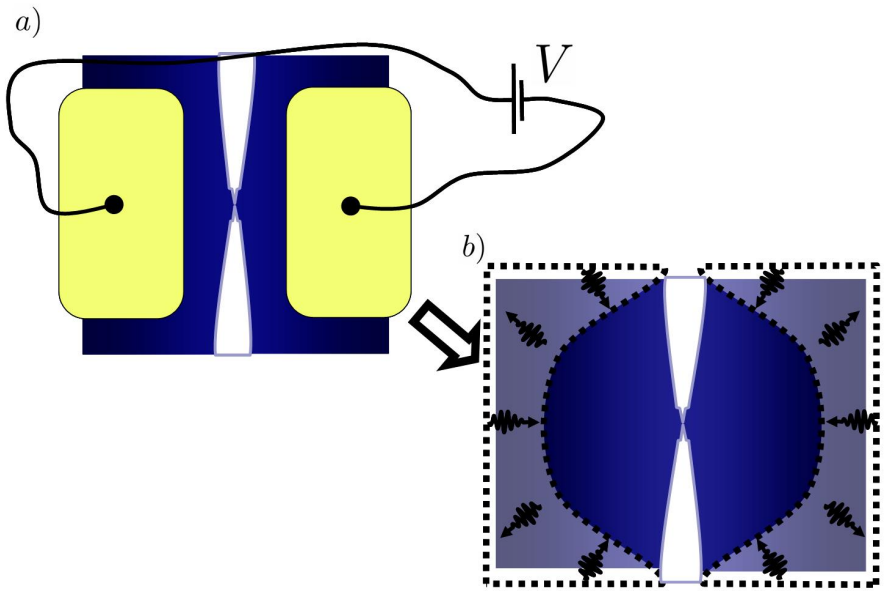


Fig. 1.4 – Ce schéma représente le problème effectif traité principalement par les approches de Landauer [8] et de Meir & Wingreen [12]. En regard du problème réel a), le problème effectif b) considère les contacts comme des réservoirs fournissant un flux de porteurs à une nanostructure, et collectant le courant. L'interface entre ces réservoirs et le dispositif est supposée sans réflexion pour les électrons provenant du dispositif. La probabilité de transmission de ces porteurs d'un réservoir à l'autre détermine les propriétés de transport de l'échantillon.

microscopique de la conductance, qui permet de se ramener, dans certaines limites, à la formule mésoscopique de Landauer. Nous examinerons en détail ces limites et les domaines d'application des formules de conductance, ainsi que leur implémentation pratique.

1.3.1 Problème effectif dans les approches Landauer et post-Landauer

Comme dans le cas des approches de la famille de Kubo, la première approximation, ou -étant donné la complexité du problème- le premier point de vue, concerne le traitement des contacts.

Le problème effectif décrit par les approches de type Landauer est celui d'un dispositif entouré de deux parties mésoscopiques, elles-mêmes couplées, ou plus exactement *ouvertes* à des réservoirs (fig. 1.4). Une des hypothèses essentielles concerne l'interface entre ces réservoirs et le dispositif : Cette interface est supposée être transparente pour les électrons venant du dispositif et allant dans les réservoirs. Les électrons traversant l'échantillon sont ainsi systématiquement collectés par les réservoirs sans être réfléchis à l'interface.

De plus, la dynamique interne des électrons à l'intérieur même des réservoirs, aussi appelés *contacts*[1] par la suite, ne sera absolument pas considérée. De même, le nombre de particules à l'intérieur des *contacts* n'importe pas.

Le dispositif peut, lui aussi, avoir un nombre de particules variable[2].

De plus, au voisinage immédiat de l'interface dispositif-*contact*, le régime de transport sera supposé balistique, de sorte que les électrons provenant des *contacts* puissent entrer dans le dispositif sans être immédiatement rétro-diffusés.

[1]Comme les réservoirs ou contacts des approches de type Landauer, au même titre que les fils, sont des définitions théoriques qui ne recouvrent pas forcément la définition usuelle, nous emploierons une notation en italique lorsque nous y ferons référence. Un contact ou un fil correspondront donc aux entités expérimentales ou communément admises, tandis qu'un *contact* et un *fil* se réfèreront aux définitions données dans ce paragraphe, et désigneront donc des éléments du problème effectif de Landauer.

[2]Ce fait sera valable sous certaines restrictions dans le traitement par la théorie des fonctions de Green hors équilibre, tandis que le nombre de particules sera fixé dans le cas de la formule mésoscopique de Landauer.

Nous n'allons, pour le moment, pas définir le type d'événements pouvant se produire sur le trajet de l'électron à l'intérieur même du dispositif. Ces événements pourront être de tout type dans le cas général, tandis qu'une restriction sera imposée dans la description mésoscopique.

Le schéma physique est donc le suivant. Un électron venant du *contact* gauche entrera ainsi dans le dispositif. Une fois à l'intérieur de celui-ci, il pourra être à tout moment rétro-diffusé et revenir dans le *contact* gauche, entrer en collision avec un centre diffuseur, comme poursuivre son chemin et atteindre le *contact* droit. Il pourra donc être potentiellement collecté par les deux *contacts*. La transmission du dispositif s'exprimera à partir du flux arrivant au *contact* opposé, et déterminera la conductance du système.

Nous nous permettons de souligner que le problème de transport considéré est ici purement unidimensionnel, puisqu'il se résume au transfert de porteurs entre deux réservoirs. Cela est vrai quelle que soit la dimensionnalité du dispositif.

Un autre postulat souvent ajouté au formalisme de Landauer est le fait que le système atteint systématiquement un état stationnaire d'équilibre une fois connecté aux réservoirs et en présence d'une différence de potentiel finie. Si ce postulat peut sembler relativement innocent en regard des hypothèses précédentes, certains auteurs ont démontré qu'il existe une gamme de situations où un système tel que ceux décrits ici n'atteint jamais d'état stationnaire et oscille indéfiniment autour d'une valeur d'équilibre (voir, par exemple, [2] ou [18]). Ce postulat nous servira cependant par la suite, et nous nous intéresserons uniquement aux états stationnaires du courant.

Par simplicité, nous ne considérerons que le cas d'une température nulle, bien que ce point ne soit pas un prérequis des formalismes à venir.

1.3.2 Formule et traitement mésoscopique de Landauer

Afin de traiter le problème au niveau mésoscopique, nous allons ajouter quelques approximations. Celles-ci ne s'appliqueront pas quand nous aborderons la description microscopique, mais sont nécessaires à la dérivation de la formule de Landauer.

Nous considérerons ainsi que le courant ne circule que dans un intervalle d'énergie compris entre les potentiels chimiques des *contacts*. En effet, afin de provoquer un courant entre les deux réservoirs, ceux-ci sont placés à des potentiels chimiques différents, que nous appellerons $\mu_{L/R}$[3] (l'indice se référant au réservoir correspondant, gauche ou droite). La différence de potentiel consécutive est :

$$V = \frac{\mu_L - \mu_R}{e} \tag{1.17}$$

Nous postulons que seuls les électrons d'énergies E telles que $\mu_L > E > \mu_R$ circuleront au travers du système, comme illustré dans la figure (1.5).

De plus, nous allons maintenant considérer, que, quand l'état stationnaire est atteint, le nombre d'électrons dans le dispositif ne varie pas. Ce point va nous permettre d'éviter de résoudre le problème du système ouvert, et l'on peut alors remplacer les problèmes d'injection d'électrons par un problème de conditions aux limites.

1.3.2.1 Dimensionnalité et résistance d'un conducteur balistique

L'approche mésoscopique de Landauer exprime donc la conductance d'un système, à partir de la probabilité qu'un électron puisse le traverser. Cette probabilité est appelée transmittance de l'échantillon. Cette définition de la conductance est intuitivement séduisante et elle semble logique de prime abord[4].

La première question que l'on peut se poser est : que se passe-t-il si la transmittance du système est égale à 1 ? Sa conductance diverge-t-elle ? La réponse à cette question, en l'occurrence négative, implique des problèmes fondamentaux sur la nature et l'origine de la résistance électrique, problèmes que nous examinons maintenant. Un système dont la transmittance est égale à 1 est désigné comme balistique. Tous les électrons entrant dans le système resortent de l'autre côté sans avoir subi de diffusion à l'intérieur du dispositif.

[3] Ces potentiels chimiques $\mu_{L/R}$ ne doivent pas être confonfus avec μ, la mobilité des porteurs dans la section précédente. Dorénavant μ désignera, sauf mention expresse, un potentiel chimique.

[4] Néanmoins, cette formulation se révèle parfois insuffisante, comme dans le cas du transport corrélé qui nous intéressera par la suite.

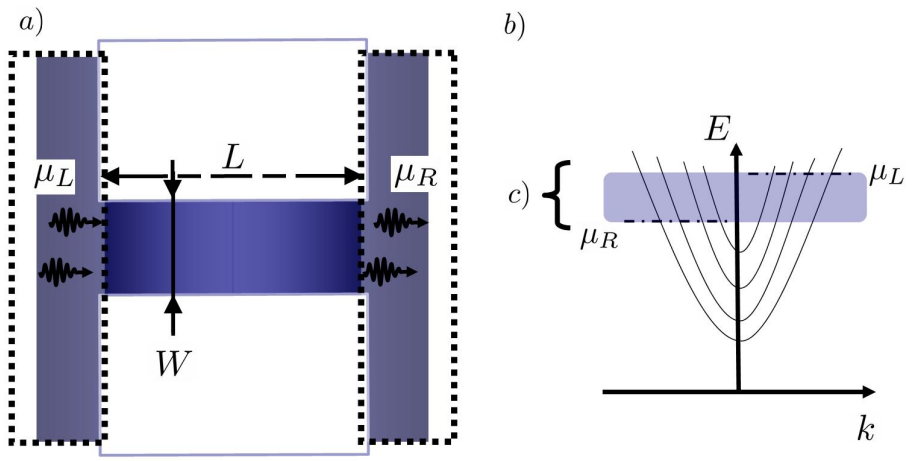


FIG. 1.5 – Résistance d'un dispositif balistique entre deux *contacts* a). Le dispositif est soumis à la différence de potentiel $V = (\mu_L - \mu_R)/e$. Si le problème est sans réflexion, les états de vecteurs d'onde $+|k|$ (respectivement $-|k|$) ont un quasi-niveau de Fermi égal à μ_L (respectivement μ_R), b). Nous supposons que seuls les états dont l'énergie est comprise entre μ_L et μ_R participent à la transmittance c).

Si les électrons allant du dispositif aux contacts ne sont pas réfléchis aux interfaces, et qu'aucune diffusion n'a lieu à l'intérieur du conducteur, tous les électrons de vecteurs d'onde positifs proviennent du *contact* gauche, tandis que le *contact* droit est à la source des électrons de vecteurs d'onde négatifs. Les potentiels chimiques μ_L et μ_R agissent donc comme des quasi-niveaux de Fermi pour les électrons de vecteurs d'onde respectifs $+|k|$ et $-|k|$.

À température nulle, les fonctions d'occupation de Fermi-Dirac s'écrivent alors :

$$f^{+|k|}(E) = \theta(\mu_L - E) \tag{1.18}$$
$$f^{-|k|}(E) = \theta(\mu_R - E) \tag{1.19}$$

Où θ représente la fonction de Heaviside. De plus, nous notons M, le nombre de bandes contenant des électrons pouvant participer à la conduction, ce qui peut être schématisé par le nombre de bandes coupées par les potentiels chimiques μ_L et μ_R [Fig. (1.5), c)].

Les $N^{+|k|}$ électrons dans des états $+|k|$ conduiront un courant égal à leur vitesse $\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \epsilon}{\partial k}$, multipliée par leur charge et leur densité e/L, où L est la longueur du conducteur.

$$I^{+|k|} = \frac{e}{L}\sum_k v(k) f^{+|k|}(E) M(E) = \frac{e}{L}\sum_k \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \epsilon}{\partial k} f^{+|k|}(E) M(E) \tag{1.20}$$

En utilisant

$$\sum_k \rightarrow 2(spin) \times \frac{L}{2\pi}\int dk \tag{1.21}$$

On obtient :

$$I^{+|k|} = \frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dE f^{+k}(E) M(E) \tag{1.22}$$

Si on soustrait maintenant le courant des modes $-|k|$, on obtient un courant total

$$I = \frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dE (f^{+|k|}(E) - f^{-|k|}(E)) M(E) \tag{1.23}$$
$$= \frac{2e}{h}\int_{\mu_1}^{\mu_2} dE M(E) \tag{1.24}$$

Si on postule que $M \simeq \text{const}(E)$ dans l'intervalle d'énergie de l'intégrale, on a

$$I = \frac{2e^2}{h} \times M \times \frac{\mu_L - \mu_R}{e} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{C} = \frac{2e^2}{h} \times M \tag{1.25}$$

La conductance d'un conducteur balistique est finalement égale à $\frac{2e^2}{h} \times M = \frac{M}{12.9k\Omega}$, où M est le nombre de modes, et est en grande partie fixé par le confinement dans la direction latérale W. Le pré-facteur dans l'expression de la conductance, que nous noterons $\mathcal{C}_0 = \frac{2e^2}{h}$, est appelé quantum de conductance, et représente la conductance d'un système mono-mode.

Ainsi, même dans le cas d'une conduction balistique, le système présente une résistance, et celle-ci est loin d'être négligeable quand le système présente un fort confinement. La conductance de chaque mode permis est ainsi quantifiée, et égale au quantum de conductance.

Nous voyons apparaître ici un premier exemple de phénomènes non triviaux directement liés à la structure électronique du système, dans une formulation mésoscopique. La limite classique n'est pas atteinte dans ce cas, ne tenant pourtant pas compte des mécanismes de diffusion à l'intérieur même du conducteur.

Il est important de noter que la résistance d'un échantillon balistique est en fait une propriété intrinsèque reliée au nombre de modes finis. Puisque le trajet de l'électron en lui-même n'est pas résistif, et ne dépend pas de la longueur de l'échantillon L du moment que celui-ci est balistique, cette résistance correspond au « prix minimum à payer » pour qu'un électron entre dans une structure confinée. À ce titre, les phénomènes de résistance vont être localisés aux interfaces entre les *contacts* et le dispositif, et toucheront les électrons essayant de quitter le continuum des *contacts* pour la structure électronique discrète du dispositif. Les électrons allant des *contacts* au dispositif, à la différence de leurs homologues faisant le trajet inverse, seront donc en partie réfléchis aux interfaces.

C'est pourquoi, on donne à ce phénomène le nom de *résistance de contact* d'un conducteur balistique. Pour une description plus détaillée de ces questions, nous invitons le lecteur à se reporter à la référence [1], où ces points sont plus longuement discutés.

Si la résistance est située à l'interface entre les *contacts* et leur nombre infini d'états, et le dispositif et son nombre fini d'états, nous insistons sur le fait que la quantification de la conductance est un effet intrinsèque, et qu'il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte l'interface *contacts*-dispositif dans le calcul de transport. Il est ainsi possible de montrer [1], que, le fait de considérer l'interface *contacts*-dispositif, ou, simplement le dispositif balistique en lui-même dans le calcul de la conductance amène toujours à une conductance entière en $2e^2/h$. La grande simplification consécutive à ce résultat est le fait que les *contacts* n'ont pas besoin d'intervenir explicitement dans le calcul de la conductance. Le rôle des réservoirs est alors simplement d'injecter et d'absorber des électrons du dispositif, et ils deviennent uniquement présents pour la cohérence de la description théorique.

Nous nous permettons simplement d'ajouter que la limite classique, où la conductance n'est pas quantifiée, se retrouve en faisant tendre le nombre de modes vers l'infini, c'est-à-dire en diminuant le confinement. Dès lors que l'on considère des conducteurs dont l'une des dimensions caractériques permet un confinement des électrons, la notion de mode de transmission permis apparaît ainsi comme primordiale.

Ce simple exemple nous permet donc de dire qu'à dimensionnalité réduite, la densité de porteurs libres de l'approche macroscopique n'est plus la donnée pertinente pour déterminer la conductance, et que le nombre de modes de conduction le devient.

1.3.2.2 Canaux de Landauer et transport cohérent

Dans le cas général de l'approche mésoscopique, il va falloir prendre en compte des probabilités de transmission des électrons rentrant dans le dispositif inférieures à 1. Cette éventualité est extrêmement simple à inclure dans le cas du transport dit cohérent, et permet d'écrire la fameuse formule de Landauer.

On reprend ainsi le cas précédent, illustré dans la figure [(1.5), *a*)], mais l'on suppose le dispositif n'est pas balistique en tout point.

Nous avons vu que, pour bien décrire la résistance de contact consécutive au nombre fini de modes, nous n'étions pas obligé de décrire l'interface avec les *contacts*, mais simplement une partie balistique du dispositif. Nous nous plaçons donc dans le cas où les bords de dispositif, à proximité immédiate des *contacts*, sont balistiques, et où le reste du conducteur ne l'est pas.

Le courant arrivant du *contact* gauche vers le dispositif est donc défini par :

$$I_L^{+|k|} = \frac{2e}{h} M(\mu_L - \mu_R) \tag{1.26}$$

La part de ce même courant sortant du dispositif vers le contact droit sera définie par

$$I_R^{+|k|} = \frac{2e}{h} M(\mu_L - \mu_R) \times \mathcal{T} \tag{1.27}$$

Où $\mathcal{T}$ est la transmittance, probabilité pour un électron de traverser le dispositif.

Dans l'hypothèse où aucune particule n'est détruite ou perdue pour la conduction durant les événements diffusants les porteurs, la différence de courant entre ces deux points a donc été renvoyée vers le *contact* gauche :

$$I_L^{-|k|} = \frac{2e}{h} M(\mu_L - \mu_R) \times (1 - \mathcal{T}) \tag{1.28}$$

Le courant circulant dans le circuit est donc :

$$I = I_R^{+|k|} = I_L^{+|k|} - I_L^{-|k|} = \frac{2e}{h} M(\mu_L - \mu_R) \times \mathcal{T} \tag{1.29}$$

En se rappellant la définition de la conductance :

$$\mathcal{C} = \frac{I}{(\mu_L - \mu_R)/e} \tag{1.30}$$

On peut alors écrire la formule de Landauer sur la conductance :

$$\mathcal{C} = \frac{2e^2}{h} \times M \times \mathcal{T} \tag{1.31}$$

Cette formule exprime la conductance d'un dispositif à partir de trois grandeurs : le quantum de conductance $\frac{2e^2}{h}$, le nombre de modes M, et la transmittance $\mathcal{T}$. Cette grande simplicité ne doit pas masquer le fait que la formule de Landauer permette de traiter de nombreuses questions de la physique mésoscopique. Parmi celles-ci, on pourra par exemple retrouver dans la référence [1], la transmission d'une barrière tunnel, ou la description de l'effet Hall quantique. Cette approche de Landauer reste aujourd'hui la plus utilisée dans la prédiction des propriétés des nanostructures.

Il est important de noter, que, lors de la dérivation de cette formule de Landauer, il a été fait l'hypothèse que l'ensemble du flux de courant était conservé. Cela suppose, bien entendu, qu'aucune particule n'a été créée ou détruite. De plus, puisque nous ne considérons que les électrons dans la fenêtre d'énergie $\mu_L - \mu_R$, cette relation suppose qu'aucun événement n'a provoqué un échange d'énergie faisant sortir l'électron de cet intervalle.

Ces dernières hypothèses sont particulièrement restrictives, et définissent ce qui est communément appelé *le transport cohérent*.

Si l'on s'intéresse à leur implication sur les phénomènes microscopiques s'opposant à la conductance, ces hypothèses excluent, entre autre, les mécanismes où l'impulsion de l'électron est transmise aux degrés de liberté du réseau cristallin, soit les effets inélastiques électron-phonon. Ces mécanismes sont pourtant dominants dans la dépendance en température du transport, et ne peuvent donc pas être décrits par une formule de Landauer. De même, les phénomènes où l'électron sortirait de la fenêtre d'énergie $\mu_L - \mu_R$ ne peuvent pas être considérés.

Ce dernier point pose un problème particulier dans la limite de l'étude de la conductance différentielle, qui est la grandeur sondée par les mesures 2 pointes, et qui s'écrit :

$$\mathcal{C}_{2-\mathrm{p}}(V_0) = \left.\frac{dI(V)}{dV}\right|_{V_0,(\mu_L-\mu_R)\to 0} \tag{1.32}$$

Cette grandeur se mesure à une différence de potentiel infiniment faible, ce qui implique que tous les processus associés au transport doivent se faire sans que l'électron ne perde ou ne gagne la moindre énergie.

Cela amène à une conclusion importante sur le formalisme de Landauer. Celui-ci va être en mesure de décrire les effets de diffusions par des entités statiques, et la structure électronique associée ne pourra être traitée qu'au niveau d'une approximation de champ moyen. Le formalisme de Landauer permettra ainsi de s'intéresser aux effets de la géométrie, aux résistances de contact, mais pas aux interactions dynamiques entre particules.

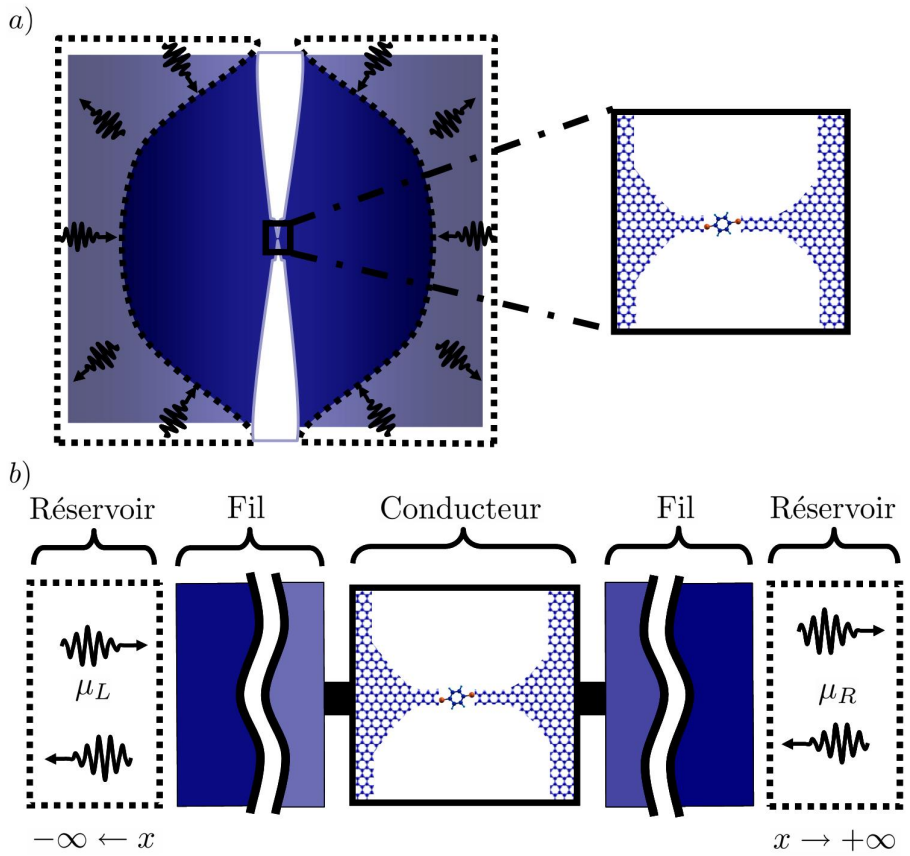


FIG. 1.6 – Notion de *fils* dans l'approche de Landauer. À partir du problème effectif de transport *a*), définissant des réservoirs macroscopiques couplés au système, et aux potentiels chimiques μ_L et μ_R, le problème se ramène à celui du couplage de la nanostructure à ces *contacts b*). Les *fils*, arbitrairement longs, relient la nanostructure à ces *contacts*. Le problème ainsi formulé, celui d'une chaîne *contact*-*fil*-nanostructure-*fil*-*contact* est un problème purement unidimensionnel.

1.3.2.3 Définition d'un problème et terminologie dans les approches de Landauer et post-Landauer

Nous avons, à ce point, introduit la plupart des postulats fondamentaux du formalisme de Landauer en nous basant sur des exemples simples. Nous allons maintenant observer les conclusions que permet ce formalisme sur un problème de transport plus usuel, et les notions auxquelles il fait alors appel. Ce point nous permettra de préciser la terminologie que nous emploierons plus loin dans ce travail.

Cette terminologie n'est, en effet, pas complètement univoque dans la littérature, et les appellations varient fréquemment d'un auteur à l'autre. Si les concepts fondamentaux en restent bien entendu inchangés, nous pensons qu'une précision de la terminologie qui nous servira par la suite est à ce point nécessaire.

Puisque nous étudierons le transport dans les nanostructures, nous serons souvent confrontés à des problèmes effectifs semblables à celui décrit par la figure [(1.6), *a*)]. Dans celui-ci, une zone centrale, large de quelques atomes, sera le centre du dispositif.

Si nous nous rappelons les concepts développés au paragraphe précédent, c'est cette zone centrale qui fixera le nombre de modes M disponibles. Pour calculer la conductance de ce dispoitif, il nous reste donc à calculer la transmittance $\mathcal{T}$.

Loin de la jonction et de sa résistance, le transport sera balistique, ce qui permettra de définir l'interface entre les *contacts* et le dispositif. Cette interface sera donc située à une distance arbitrairement grande de la nanostructure. La transmittance sera alors définie par la capacité

des électrons à transiter tout d'abord (si l'on part du *contact* gauche) au travers d'une zone allant du *contact* gauche à la nanostructure, puis dans la nanostructure elle-même, et enfin de la nanostructure à l'interface dispositif-*contact* droit.

La zone reliant l'interface *contact*-partie balistique du dispositif avec la nanojonction, est alors chargée de coupler la nanostructure et son nombre fini d'états avec le continuum des *contacts*. C'est dans cette zone que s'exerceront l'essentiel des mécanismes de résistance de contact. Cette zone est appelée un *fil* dans les approches de type Landauer.

La nanostructure en elle-même est souvent désignée sous le nom de *conducteur*[5]. Ces notations sont résumées dans la figure [(1.6), *b*)].

Si l'on considère le problème de la figure (1.6), à $x \to -\infty$ le transport est balistique dans un *fil* de section très importante, se couplant au *contact*. Ce même *fil* arrive à son autre bord avec la section adaptée à la largeur du *conducteur*, donc à M modes. Il en ira de même pour les x positifs, le *fil* droit étant d'une part couplé aux M modes du *conducteur* et à $x \to +\infty$ couplé à l'interface entre le *contact* droit et le dispositif. Les *fils* seront donc véritablement les goulots d'étranglement du système.

Au-delà de simples conventions, ces définitions vont nous permettre de déduire un résultat important sur la description de ces *fils*. Ce point sera la dernière notion introduite à propos du transport cohérent dans ce chapitre.

Dans le cas du dispositif qui nous avait servi à expliquer la formule de Landauer (fig. (1.5)), il était aisé de définir les modes à l'intérieur du dispositif, du fait de la largeur régulière de l'échantillon. Dans le cas [(1.6), *a*)] actuel, définir la notion de modes consécutifs au confinement est difficile dans toutes les zones autres que la zone *conducteur*.

Cependant, la formule de Landauer (1.31) nous fournit à ce point un résultat capital : La conductance maximale est fixée par le nombre de modes à l'intérieur du *conducteur*, et ce, quelle que soit la forme des *fils* et des *contacts*. La « largeur effective » du problème reste égale à M, indépendamment du reste du dispositif.

L'approche de Landauer nous dit ainsi qu'il est, en principe, possible de transformer les *fils* en un système effectif de la même dimension que le nombre de modes à l'intérieur de la zone *conducteur*, sans changer les propriétés de transport. Ce système correspond à une chaîne unidimensionnelle, où les porteurs transitent d'un *contact* gauche à un *contact* droit par des *fils* effectifs d'un nombre égal à M, comme illustré dans la figure [(1.6), *b*)].

Ce système effectif est nommé *canaux* de Landauer.

La dimensionnalité de ce système effectif est la vraie dimensionnalité du problème de transport[6]. Les canaux sont balistiques à proximité des *contacts* et plus résistifs lorsque l'on s'approche du *conducteur*.

1.3.2.4 Bilan du transport cohérent dans le formalisme de Landauer

Le formalisme de Landauer résume donc le problème de transport cohérent à une chaîne unidimensionnelle, et fait intervenir 5 zones bien distinctes : Le *contact* gauche, le *fil* gauche, le *conducteur*, le *fil* droit, et le *contact* droit.

Du fait du nombre fini d'états dans la zone *conducteur*, la conductance ne peut pas dépasser une valeur limite, uniquement définie par le nombre de modes à l'intérieur du *conducteur*. Ce nombre de modes fixe la dimensionnalité du problème de transport et le nombre de canaux.

Les *fils* vont rendre compte de l'effet de goulot d'étranglement sur la transmittance $\mathcal{T}$, et ainsi contenir l'essentiel des effets de résistance de contact. Les *fils* n'ont pas de longueur prédéfinie, mais sont tenus d'être balistiques lorsque l'on s'approche des *contacts*.

[5] En regard de la note précédente, un fil fera référence à l'objet usuel, tandis qu'un *fil* sera un élément des approches de Landauer. Il en ira de même pour le *conducteur*.

[6] Le fait que les *fils* puissent être transformés en fils effectifs de dimensions en pratique beaucoup plus faibles, sans pour autant modifier les propriétés de transport, est en fait le signe que ces *fils* initialement définis contiennent trop d'information pour le problème de transport. Une analyse plus poussée, comme celle que nous ferons au chapitre 3, montre que cette information en surplus correspond à l'ensemble des états ne pouvant pas traverser la jonction.

1.3.3 Transport microscopique et Problème à $\mathcal{N}$ corps

Nous allons maintenant tenter de résoudre exactement le problème effectif de Landauer au travers de son expression microscopique. Cette tentative va nous amener à utiliser un formalisme très complet -façon détournée de désigner sa grande complexité- nommé théorie des fonctions de Green hors équilibre (NEGF[7] par la suite). Cette théorie appartient à la famille de la théorie à $\mathcal{N}$ corps, un des grands édifices de la physique théorique.

Il ne sera pas question, ici, de rentrer dans le détail de ce formalisme. En effet, au-delà du chapitre qui s'imposerait alors pour décrire les méthodes à $\mathcal{N}$ corps, et leurs emblématiques fonctions de Green, nous n'aurons, en dernier lieu, besoin de ces méthodes que pour l'expression microscopique de la conductance et afin de définir les fonctions de Green à une particule. De plus, dans la suite de ce travail, nous n'utiliserons les techniques à $\mathcal{N}$ corps au-delà d'une approximation de champ moyen que lors du chapitre 2, pour le calcul de la self-énergie d'interaction électron-électron dans l'approximation GW. Nous n'introduirons les détails des équations qu'à ce point précis du manuscrit, et le formalisme sera ici-même très brièvement expliqué et les définitions données sans grande justification.

Bien entendu, les paragraphes qui suivent ne sauraient remplacer une réelle présentation des méthodes basées sur les fonctions de Green dans la physique du solide, à l'instar, par exemple, de la référence [5], ou de la savoureuse introduction que constitue la référence [20]. Nous essaierons donc de nous placer dans le sillage de la référence [1], qui réussit le tour de force d'expliquer la théorie des fonctions de Green hors équilibre sans avoir recours à la seconde quantification.

Nous commencerons par définir les entités fondamentales que sont les fonctions de Green et les self-énergies. Partant de ce bagage et de la définition microscopique du courant dans un système partitionné, nous admettrons la formule NEGF de la conductance dérivée par Meir & Wingreen. Nous étudierons alors plus en détail les implications et les limites de cette définition du courant, et, en particulier sa relation avec la formule de Landauer.

La NEGF, souvent désignée sous le nom de formalisme de Keldysh, trouve sa source dans les travaux de ce dernier [19], mais aussi de Baym et Kadanoff [6]. Cette théorie offre le cadre formel permettant de résoudre exactement l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour un système à $\mathcal{N}$ corps interagissants. La NEGF s'applique à des systèmes fermés soumis à une perturbation déterminée. Bien que, dans notre cas, le système ne soit pas fermé, l'étude des courants stationnaires permet de se ramener à un problème de conditions aux limites, tout à fait compatible avec cette théorie.

Appliquée au problème effectif de Landauer [22], et donc au calcul des états stationnaires du courant, la NEGF fournit le cadre théorique permettant de rendre compte de deux points principaux, complètement négligés dans l'approche mésoscopique :

- L'effet exact sur la structure électronique de l'application des deux potentiels chimiques différents, et donc la polarisation du dispositif sous l'effet de la tension.
- L'effet exact des interactions à l'intérieur du dispositif, et donc d'une structure électronique au-delà d'une approximation de champ moyen.

Bien que l'ensemble des calculs présentés dans la suite de ce travail soient faits en postulant l'équilibre thermodynamique et une tension infinitésimale, la NEGF va ainsi nous permettre de dériver l'expression générale de la conductance microscopique dans le cas du transport interagissant. Ce fait nous permettra de lever la restriction au transport cohérent de la formule mésoscopique de Landauer.

1.3.3.1 Fonctions de Green

> *The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.*

Cette fameuse phrase de Paul Dirac est datée de 1929 [21], mais elle permet à elle seule de résumer un pan entier de la recherche actuelle en physique théorique. La description des électrons interagissants dans les solides est, en effet, une tâche d'une redoutable complexité. Le problème n'est pas tant celui de définir l'équation gouvernant le comportement électronique, en effet connue

[7] NEGF : *Non Equilibrium Green's Functions Theory.*

depuis Paul Dirac, mais « seulement » d'arriver à extraire de cette équation des prédictions pour les grandeurs physiques d'intérêt.

Le problème revient ainsi à résoudre la fameuse équation de Schrödinger non-relativiste pour les électrons de masses m_e et les noyaux de masses M_I :

$$\mathcal{H}\Psi\left(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N,\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_M\right)=E\Psi\left(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N,\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_M\right) \tag{1.33}$$

Où $\mathcal{H}$ est défini comme :

$$\mathcal{H}=\sum_i -\frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m_e}+\sum_I -\frac{\hbar^2\nabla_I^2}{2m_I}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}+\sum_{iI}\frac{Z_Ie^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_I|}+\frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_IZ_Je^2}{|\mathbf{R}_I-\mathbf{R}_J|} \tag{1.34}$$

L'indice i parcourant l'ensemble des électrons et I l'ensemble des noyaux.

Trouver la solution de l'équation (1.33) requiert en principe de diagonaliser cette équation dans le but d'obtenir les énergies propres et les fonctions d'onde Ψ. Cependant, ces fonctions d'onde $\Psi\left(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N,\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_M\right)$ sont des fonctions de toutes les positions électroniques et ioniques, soit de $N+M$ variables, dans un système à N électrons et M noyaux. Si l'on se souvient que le problème de deux particules interagissantes dans un champ externe n'est pas soluble analytiquement en mécanique quantique, qu'en est-il du problème à $N+M$ corps où à la fois N et M sont de l'ordre de quelques dizaines en chimie quantique et de l'ordre du nombre d'Avogadro, soit $\simeq 10^{23}$, en physique du solide ?

Ce constat d'impuissance est l'acte fondateur de la théorie dite à $\mathcal{N}$ corps, dont les fonctions de Green sont les entités fondamentales. Cette théorie est une approche détournée du problème initial visant ainsi à extraire les quelques observables d'intérêt pour les êtres humains, sans pour autant avoir à résoudre l'équation (1.33).

En effet, la connaissance de la fonction d'onde totale n'est pas nécessaire pour calculer les observables du système. À titre exemple, si l'on est intéressé par l'évaluation la distance interatomique d'équilibre, la donnée de la densité électronique est suffisante. De même, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique dans un solide ou les propriétés diélectriques -à l'instar du courant- ne nécessiteront pas la connaissance de la fonction d'onde totale, mais seulement de fonctions de quelques variables d'espace et de temps.

La fonction de Green à une particule, $\mathbf{G}\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,t_1,t_2\right)$[8], est une de ces « fonctions simplifiées », étant uniquement fonction de deux variables d'espace et deux variables de temps. Nous admettrons ici qu'il est possible d'extraire de la connaissance de la fonction de Green à une particule d'un système [23] :

- Les valeurs de tous les opérateurs à une particule.
- L'énergie de l'état fondamental du système.
- Les excitations à une particule du système.

Comme nous sommes intéressés par la probabilité de transmission de particules individuelles au travers d'un système, la donnée de la fonction de Green à une particule nous permettra ainsi de déterminer les valeurs de la conductance sans passer par la connaissance de la fonction d'onde totale.

Afin de déterminer la fonction de Green à une particule exacte d'un système, on sera amené à résoudre l'équation suivante :

$$\mathbf{G}(1,2)=\mathbf{G}^{(0)}\left(1,2\right)+\int d34\mathbf{G}^{(0)}\left(1,3\right)\mathbf{\Sigma}\left(3,4\right)\mathbf{G}\left(4,2\right) \tag{1.35}$$

Où $\mathbf{G}^{(0)}$ désigne la fonction de Green dans le système non-interagissant, et $\mathbf{\Sigma}$ est la self-énergie du système.

L'équation (1.35)[9] est appelée équation de Dyson. Elle permet de relier la fonction de Green exacte, inconnue du problème, à la fonction de Green (connue) du système non-interagissant.

[8] Par la suite, et en vue de simplifier les notations, les variables d'espace et de temps seront souvent associées, et $\mathbf{G}\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,t_1,t_2\right)$ sera notée $\mathbf{G}\left(1,2\right)$, où $1=\left(\mathbf{r}_1,t_1\right)$ et $2=\left(\mathbf{r}_2,t_2\right)$. La variable de spin est, elle aussi, supposée incluse.

[9] En fonction du problème étudié, cette équation s'appliquera à la fonction de Green ordonnée temporellement, ordonnée sur un contour ou simplement retardée. La notation $\mathbf{G}(1,2)$ est ainsi prise dans un sens où $\mathbf{G}(1,2)$ peut indifféremment désigner $G^r(1,2)$, $G^{t-o}(1,2)$ ou $G^{C-o}(1,2)$.

Ce lien est assuré par l'opérateur de self-énergie $\mathbf{\Sigma}$, dans lequel est reversée toute l'inconnue du système, c'est-à-dire tous les effets au-delà de la description en particules indépendantes.

Dans le cas spécifique du problème effectif de Landauer, la self-énergie va aussi contenir l'effet des contacts, comme nous allons le voir par la suite. Autre spécificité du problème que nous étudierons, le fait de ne considérer que les états stationnaires permettra de ne manipuler que des quantités invariantes par translation temporelle. $\mathbf{G}(1,2)$ pourra donc s'écrire $\mathbf{G}\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, (t_1 - t_2)\right)$. Nous aurons, par la suite, tendance à utiliser la transformée de Fourier temporelle de la fonction précédente, à savoir $\mathbf{G}\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega\right)$. Enfin, dans le cas où les fonctions de Green sont définies sur un réseau donné (par exemple des orbitales atomiques en espace réel), nous pouvons, au moins provisoirement, faire l'économie des variables $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$.

1.3.3.2 Hamiltonien et courant

Après cette brève description, nous allons essayer de voir comment définir le courant à l'échelle microscopique, avant d'en donner l'expression en fonctions de Green. Nous reprenons l'approche dite partitionnée, historiquement proposée par Caroli, Combescot, Nozières et Saint-James [11], et depuis lors largement reprise par la communauté.

Cette approche considère trois zones, *gauche*, *centrale* et *droite*. Afin de pouvoir définir le courant électrique microscopiquement, la zone *centrale* est prise telle qu'elle contienne l'ensemble des effets non balistiques dans le dispositif. Ce postulat permet de définir le courant à partir des seules particules arrivant à traverser la zone *centrale*. Il « suffit » alors d'établir la variation du nombre de particules dans la zone *centrale* pour arriver à définir le courant.

Un corollaire de cette définition implique que les *gauche* et *droite* soient sans interaction, afin qu'aucune particule ayant traversé la zone *centrale* ne soit diffusée une fois sortie. Ce point est justifié par le fait que les interactions sont supposées moins importantes à proximité des réservoirs que dans la nanostructure en elle-même. Les interactions ne pourront donc être introduites que dans la zone *centrale*.

De plus, dans la limite non-interagissante, la définition que nous venons de donner nous permet d'interpréter ce à quoi la zone *centrale* correspond dans le formalisme de Landauer. Puisque les frontières sont supposées balistiques, la zone *centrale* doit donc inclure la zone *conducteur*, et l'ensemble des parties non balistiques des *fils* droit et gauche.

Le courant venant de la zone *gauche* va être défini par la moyenne de la variation du nombre de particules, c'est-à-dire :

$$I_L = -e\langle \frac{dN_L}{dt} \rangle = -i\frac{e}{\hbar}\langle [H_{tot}, N_L] \rangle \tag{1.36}$$

Le courant venant de la zone *droite* sera défini de la même façon. Afin de permettre cette définition, aucune particule ne doit passer directement de la zone *gauche* à la zone *droite*.

Le lien entre cette définition du courant et une formule de la conductance exprimée en fonction de Green a été fait par Meir & Wingreen [12], qui obtiennent la formule suivante :

$$I = \frac{e}{2h}\int d\omega \mathrm{Tr}\left[\left(f_L(\omega)\Gamma_L(\omega) - f_R(\omega)\Gamma_R(\omega)\right) A_C(\omega) + i\left(\Gamma_L(\omega) - \Gamma_R(\omega)\right) G_C^{<}(\omega)\right] \tag{1.37}$$

Cette formule fait intervenir les grandeurs suivantes :

- Les fonctions $f_L(\omega)$ et $f_R(\omega)$ sont les fonctions d'occupation des zones *gauche* et *droite*. Si nous considérons celles-ci à l'équilibre thermodynamique, ce que nous ferons toujours par la suite, ces fonctions sont des fonctions de Fermi-Dirac associées respectivement aux potentiels chimiques μ_L et μ_R
- Les fonctions $\Gamma_L(\omega)$ et $\Gamma_R(\omega)$ définissent les taux d'injections de particules des zones *gauche* et *droite* dans la zone *centrale*. Ces taux d'injections sont définis à partir des self-énergies dites de contact

$$\Gamma_{L/R}(\omega) = i\left[\Sigma^r_{L/R}(\omega) - \Sigma^a_{L/R}(\omega)\right] \tag{1.38}$$

  Où l'indice r ou a indique le caractère retardé ou avancé. Ces self-énergies de contact sont elles-mêmes définies à partir de la fonction de Green projetée en surface du système fictif constitué par les zones *gauche* et *droite* isolées.

$$\Sigma^{r,a}_{L/R}(\omega) = H_{C-L/R} \times g^{r,a}_{L/R}(\omega) \times H_{L/R-C} \tag{1.39}$$

Où $H_{C-L/R}$ et $H_{L/R-C}$ sont les termes de saut entre les zones *gauche/ droite* et la zone *centrale*.

- $A_C(\omega)$ est la fonction spectrale de la zone *centrale*, définie par la partie imaginaire de la fonction de Green retardée de la zone *centrale* :

$$A_C(\omega) = i\left[G_C^r(\omega) - G_C^a(\omega)\right] \tag{1.40}$$

Où $G_C^r(\omega)$ et $G_C^a(\omega)$ sont les fonctions de Green avancée et retardée, définies par l'équation de Dyson, et, dans le cas stationnaire par la relation $G_C^r = [G_C^a]^\dagger$.

- $G_C^<$ est la fonction de Green inférieure, définie comme le produit de la fonction spectrale et des taux d'occupation dans la zone *centrale*[10].

$$G_C^<(\omega) = if(\omega)A_C(\omega) \tag{1.41}$$

Attention, dans le cas général $f(\omega)$ est différente d'une fonction de Fermi-Dirac, et doit être calculée.

Ces définitions font intervenir trois fonctions de Green distinctes, G^r, G^a et $G^>$. Puisque nous nous intéressons à des états stationnaires, et donc à des systèmes invariants par renversement du temps, $G^r = [G^a]^\dagger$. Deux de ces trois fonctions de Green sont donc indépendantes, et doivent être calculées itérativement, à partir des équations :

$$G_C^< = G_C^r\left(\Sigma_L^< + \Sigma_R^< + \Sigma_C^<\right)G_C^a \tag{1.42}$$

$$G_C^r = G_C^{(0);r} + G_C^{(0);r}\left(\Sigma_L^r + \Sigma_R^r + \Sigma_C^r\right)G_C^r \tag{1.43}$$

La première de ces équations est appelée équation de Keldysh tandis que la deuxième correspond à l'équation de Dyson, où $G_C^{(0);r}$ correspond à la fonction de Green retardée du système non-interagissant.

Les self-énergies ici présentes sont de deux types : $\Sigma_C^{<,r}$ sont les self-énergies à l'intérieur de la zone *centrale*, rendant compte des interactions, tandis que $\Sigma_L^{<,r}$ et $\Sigma_R^{<,r}$ sont les self-énergies associées à l'effet de la présence des contacts sur la structure électronique de la zone *centrale*.

La résolution itérative sur G^r et $G^<$ est une particularité de la NEGF, en comparaison des autres techniques du problème à $\mathcal{N}$ corps. Elle est indicative du fait qu'un degré de liberté supplémentaire est introduit : la liberté sur les taux d'occupations à l'intérieur de la zone *centrale*. Cette redistribution des charges va ainsi entraîner une modification de la structure électronique, qui elle-même va modifier la répartition des charges, expliquant le schéma itératif de résolution.

L'expression du courant (1.37) donnée par Meir & Wingreen définit ainsi 3 contributions au courant, *i*) le couplage avec les contacts $\Gamma_{L/R}$, tour à tour associé à *ii*) la densité d'états A_C et à *iii*) la densité d'états pondérée par le taux d'occupation à l'intérieur de la zone conducteur $G_C^<$.

Dans le cas où la zone *centrale* est à l'équilibre, le lien entre les grandeurs *ii*) et *iii*) est évident, assuré par le fait que la fonction de distribution est alors connue, et correspond à une distribution de Fermi-Dirac. Dans le cas général, il n'en est rien et ces deux grandeurs doivent être calculées itérativement, en appliquant les équations de Dyson et de Keldysh.

Comme les zones *gauche* et *droite* sont supposées à l'équilibre, les grandeurs $\Sigma_{L/R}^<$ s'obtiennent simplement par convolution de la fonction spectrale et de la distribution de Fermi-Dirac pour les électrons :

$$\Sigma_{L/R}^< = if_{L/R}\Gamma_{L/R} \tag{1.44}$$

1.3.3.3 Limite du transport non-interagissant

Si le système est sans interaction, les self-énergies associées aux interactions dans la zone *centrale* $\Sigma_C^{<,r}$ sont nulles. De plus, le calcul de $G_C^{r,a}$ n'a plus besoin de se faire de façon itérative, puisque par définition, $G_C^r = G_C^{(0);r}$. La fonction spectrale est donc connue, ce qui implique que le taux d'occupation des niveaux se calcule directement comme :

$$G_C^{(0);<} = G_C^{(0);r}\left(\Sigma_L^< + \Sigma_R^<\right)G_C^{(0);a} \tag{1.45}$$

[10] D'une façon générale, les grandeurs $<$ et $>$ s'obtiennent par convolution avec la fonction de distribution.

Cette équation mène à l'égalité :

$$A_C = G_C^{(0);r} \left(\Gamma_L + \Gamma_R\right) G_C^{(0);a} \tag{1.46}$$

Une fois introduite dans l'expression du courant, cette dernière relation nous permet de simplifier la formule (1.37) :

$$\begin{aligned} I &= \frac{e}{2h} \int d\omega \mathrm{Tr} \left[\left(f_L \Gamma_L - f_R \Gamma_R\right) G_C^{(0);r} \left(\Gamma_L + \Gamma_R\right) G_C^{(0);a} + i \left(\Gamma_L - \Gamma_R\right) G_C^{(0);r} \left(i f_L \Gamma_L + i f_R \Gamma_R\right) G_C^{(0);a} \right] \\ &= \frac{e}{h} \int d\omega \left(f_L - f_R\right) \mathrm{Tr} \left[\Gamma_L G_C^{(0);r} \Gamma_R G_C^{(0);a} \right] \end{aligned} \tag{1.47}$$

Cette équation (1.47) est connue sous le nom de formule de Fisher-Lee, et est particulièrement utilisée dans la communauté. Elle permet de calculer le courant d'un système sans interaction au travers de la donnée des taux d'injections $\Gamma_{L/R}$ et d'une fonction de Green en champ moyen, $G_C^{(0);r}$ (puisque les fonctions de Green retardée et avancée sont dans ce cas conjuguées). Le calcul de cette fonction de Green fait ainsi intervenir le Hamiltonien champ moyen, et la connaissance des self-énergies $\Sigma_{L/R}^r$.

De plus, il est possible de montrer [24] que cette formule est rigoureusement équivalente à la formule mésoscopique de Landauer (1.31), et que la transmittance $\mathcal{T}$ du système s'écrit ainsi :

$$\mathcal{T} = \mathrm{Tr} \left[\Gamma_L G_C^{(0);r} \Gamma_R G_C^{(0);a} \right] \tag{1.48}$$

On voit donc, que, dans la limite d'un transport non-interagissant, la notion de transmittance se généralise pour des valeurs quelconques des potentiels chimiques μ_L et μ_R. Bien qu'amenant à une modification de la structure électronique de la zone *centrale* (à travers la modification des termes rentrant en compte dans le calcul de G_C^r)), le transport hors équilibre non-interagissant correspond à un transport électronique **purement cohérent**.

Nous nous permettons d'insister sur cette relation tout à fait remarquable permettant de retrouver la formule de Landauer à partir de la définition microscopique du courant, en faisant tendre les termes d'interaction vers 0.

1.3.3.4 Cas général

Afin de mieux cerner l'effet des termes d'interaction sur le courant, essayons maintenant d'obtenir une formule formellement semblable à l'équation (1.47), mais exacte dans le cas général.

Une telle formule peut être obtenue grâce à un *Ansatz* proposé dans la littérature [25, 26]. Nous suivons à ce point la dérivation proposée par Ferretti et al. [27]. Nous définissons donc :

$$\Sigma_L^< + \Sigma_R^< + \Sigma_C^< = \left[\Sigma_L^< + \Sigma_R^<\right] \Lambda \tag{1.49}$$

Ainsi que,

$$\Sigma_L^> + \Sigma_R^> + \Sigma_C^> = \left[\Sigma_L^> + \Sigma_R^>\right] \Lambda \tag{1.50}$$

Où les grandeurs $>$ sont associées à la convolution de la fonction spectrale par les fonctions d'occupations des trous.

Cet opérateur Λ va nous permettre de passer de la limite particules indépendantes (où il tend par définition vers l'unité), à la limite interagissante, sans pour autant nous préoccuper de la relation entre Σ^r et $\Sigma^<$. Celle-ci sera masquée dans cet opérateur. Comme $\Sigma^r - \Sigma^a = \Sigma^> - \Sigma^<$, les deux relations (1.49) et (1.50) nous donnent :

$$\Lambda = \left[\Sigma_L^r - \Sigma_L^a + \Sigma_R^r - \Sigma_R^a\right]^{-1} \left[\Sigma_L^r - \Sigma_L^a + \Sigma_R^r - \Sigma_R^a + \Sigma_C^r - \Sigma_C^a\right] \tag{1.51}$$

Si l'on exprime l'équation de Keldysh à partir de cet opérateur :

$$G_C^< = G_C^r \left(\Sigma_L^< + \Sigma_R^<\right) \Lambda G_C^a \tag{1.52}$$

On peut alors démontrer que :

$$G_C^r - G_C^a = -i G_C^r \left(\Gamma_L + \Gamma_R\right) \Lambda G_C^a \tag{1.53}$$

En reprenant l'équation (1.37), on peut alors écrire :

$$\begin{aligned} I &= \frac{e}{2h}\int d\omega \mathrm{Tr}\left[\left(f_L\Gamma_L - f_R\Gamma_R\right)G_C^r\left(\Gamma_L+\Gamma_R\right)\Lambda G_C^a + i\left(\Gamma_L-\Gamma_R\right)G_C^r\left(\Sigma_L^< + \Sigma_R^{<,>}\right)\Lambda G_C^a\right] \\ &= \frac{e}{h}\int d\omega\left(f_L - f_R\right)\mathrm{Tr}\left[\Gamma_L G_C^r \Gamma_R \Lambda G_C^a\right] \end{aligned} \tag{1.54}$$

La limite non-interagissante se retrouve simplement en faisant tendre les $G_C^{r,a}$ vers leurs expressions en champ moyen et Λ vers l'identité. Cette expression (1.54) du courant est en fait une réécriture de l'équation (1.37), et, si l'on peut définir cette fonction Λ, ces deux notations sont strictement équivalentes. Par abus de langage, on désigne souvent l'une et l'autre sous les termes d'équation de Meir & Wingreen, bien que la forme (1.54) n'ait à notre connaissance pas été formulée dans le cas général par ces auteurs, mais seulement dans un cas particulier.

Bien entendu, ce changement de notation ne simplifie en rien le (grand) problème du calcul de la structure électronique quand les taux d'occupation ne sont pas fixés. Ce cas nécessite toujours des calculs lourds, impliquant notamment la résolution autocohérente des équations de Dyson et de Keldysh. Ce changement de notation permet, en revanche, une meilleure compréhension de la définition microscopique du courant interagissant : On voit qu'il est encore possible de définir une notion similaire à la transmittance que nous appellerons par la suite *transmittance généralisée*.

En regard de la transmittance définie dans le cas non-interagissant, celle-ci s'écrit

$$\mathcal{T} = \mathrm{Tr}\left[\Gamma_L G_C^r \Gamma_R \Lambda G_C^a\right] \tag{1.55}$$

Tandis que la transmittance dans le cas non-interagissant s'écrivait :

$$\mathcal{T} = \mathrm{Tr}\left[\Gamma_L G_C^{(0);r}\Gamma_R G_C^{(0);a}\right] \tag{1.56}$$

De plus, il est possible de réécrire Λ comme étant :

$$\Lambda = \left[\Sigma_L^r - \Sigma_L^a + \Sigma_R^r - \Sigma_R^a\right]^{-1}\left[\Sigma_L^r - \Sigma_L^a + \Sigma_R^r - \Sigma_R^a + \Sigma_C^r - \Sigma_C^a\right] \tag{1.57}$$

$$= I_C + \left[\Gamma_L + \Gamma_R\right]^{-1}\Gamma_C \tag{1.58}$$

Avec I_C la matrice identité, et $\Gamma_C = \Sigma_C^r - \Sigma_C^a$ contenant l'ensemble des corrélations.

La formule de la conductance dans le cas interagissant s'écrit donc comme la somme de deux termes : le premier est formellement semblable à la conductance dans le cas cohérent, et le second est explicitement fonction des corrélations.

On voit de plus que la transmittance généralisée s'éloigne d'autant plus de la transmittance de Landauer quand le couplage avec les zones *gauche* et *droite* est faible comparé aux interactions entre particules à l'intérieur de la zone *centrale*. Le transport à travers un objet faiblement couplé à des *contacts* ne s'apparentera donc pas à du transport cohérent.

Il est aussi important de noter, que, dans nos notations, dans les cas de particules indépendantes ou interagissantes, l'expression du courant ne fait pas intervenir directement de termes explicitement dépendants de la situation d'équilibre ou de hors équilibre. Dans nos notations, toute la difficulté du problème est reportée dans le calcul de structure électronique.

1.3.3.5 Bilan du transport dans le formalisme de la théorie des fonctions de Green hors équilibre

La NEGF permet donc une approche exacte du problème effectif de Landauer. Le point critique de la méthode réside dans les approximations sur les opérateurs contenant la complexité du système, les self-énergies.

Celles-ci sont de deux types, l'un consécutif aux interactions, et l'autre à l'effet des contacts. Dans la limite de self-énergies exactes, on peut calculer les propagateurs G^r et $G^<$, et la formule de Meir & Wingreen fournit alors l'expression exacte du courant.

L'approche dite partitionnée, largement utilisée dans la communauté, et permettant l'application de la NEGF au problème de transport, implique la présence de trois zones, *centrale*, *gauche* et *droite*. Les interactions sont supposées n'avoir lieu que dans la zone *centrale*, et le régime de transport associé aux zones *gauche* et *droite* est le régime balistique.

La conductance peut être exprimée sans avoir recours à des termes explicitant la nature d'équilibre ou hors équilibre du problème. Le dernier cas implique cependant la résolution itérative d'un système d'équations au préalable du calcul de la conductance. Dans le cas des états stationnaires du courant, ce système est composé de deux équations couplées, portant sur les fonctions de Green G^r et $G^<$. Ceci est la conséquence du fait que les taux d'occupations à l'intérieur de la zone *centrale* sont laissés libres, influençant la valeur de la fonction spectrale.

Si le système est supposé à l'équilibre thermodynamique, le calcul de la fonction $G^<$ devient une simple convolution de la fonction spectrale par la fonction de Fermi-Dirac. Dans ce cas, le problème comporte trois prérequis pour être traité : Les deux self-énergies de contact Σ_L^r et Σ_R^r, associées aux zones *gauche* et *droite*, et la self-énergie d'interaction à l'intérieur de la zone *centrale* Σ_C^r. La détermination de ces trois termes mène alors à la solution du problème effectif de Landauer à l'équilibre.

La limite de la formule de Meir & Wingreen dans le cas du transport non-interagissant est la formule mésoscopique de Landauer, la transmittance étant alors exprimée à partir des fonctions de Green avancée et retardée du système, ainsi que des taux d'injection. Cette expression est désignée sous le nom de formule de Fisher-Lee. Cette formule de Fisher-Lee n'est *a contrario* plus valable dans le cas du transport interagissant, y compris à différence de potentiel nulle, manifestation de la nature alors non-cohérente du transport.

Pour conclure cette section, nous nous permettons d'insister sur le fait que, si la NEGF est sans aucun doute la théorie de choix permettant de traiter le problème d'un transport interagissant hors équilibre, l'approche précédente [11, 12], permet uniquement de trouver la solution au problème effectif de Landauer, décrit dans la figure (1.4). La solution ne saurait donc être considérée comme la solution générale du problème du transport quantique, à la différence, par exemple, de la quête de la fonctionnelle exacte dans la section suivante qui donnerait accès à tous les états fondamentaux, ou de cette même NEGF appliquée à un problème d'absorption de lumière.

1.3.4 Schémas *ab initio* et approches de Landauer

À l'image des méthodes de calcul de la structure électronique, les traitements *ab initio* du transport quantique dans les approches de Landauer sont en écrasante majorité basés sur le calcul de l'état fondamental par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT[11] par la suite).

1.3.4.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT constitue l'approche « standard » dans le calcul de la structure électronique et des propriétés de l'état fondamental, en physique du solide comme en chimie quantique. Cette théorie est exacte, dans la limite -non atteinte- de la connaissance de la vraie fonctionnelle dite d'échange et corrélation.

Armée de ses fonctionnelles approchées comme la LDA ou la GGA[12], elle permet une description fiable d'une grande majorité de systèmes physiques, à l'exception notable des matériaux dits fortement corrélés, où la localité des orbitales atomiques fait échouer les fonctionnelles usuelles. Son vaste usage actuel fait que ses forces et faiblesses sont très bien répertoriées, et qu'elle sert de point de départ à des approches plus perfectionnées comme la théorie du champ moyen dynamique, ou des approches de théorie à $\mathcal{N}$ corps comme l'approximation GW.

Si nous aurons l'occasion de reparler des faiblesses de l'approche DFT du transport quantique au prochain chapitre, nous nous permettons d'ajouter qu'à l'exception de matériaux fortement corrélés qui mettent jusqu'à aujourd'hui en échec cette approche, la plupart des insuffisances de cette théorie relèvent de son usage sur des questions allant au-delà des propriétés de l'état fondamental, à l'instar du fameux problème de la sous-estimation du *gap*. À ce titre, le transport ne déroge pas à la règle, puisque la conductance n'est pas une propriété de l'état fondamental.

L'idée sous-jacente de cette théorie est de la même nature que dans la théorie à $\mathcal{N}$ corps, à savoir l'usage d'une variable condensée en lieu et place de la fonction d'onde totale du système. Celle-ci est la densité électronique, fonction d'une seule variable de position. En regard de la

[11] DFT : *Density-functional theory.*

[12] LDA : *Local density approximation* ; GGA : *Generalized Gradient approximation* qui correspondent aux fonctionnelles les plus utilisées en physique.

fonction de Green à une particule, qui était fonction de deux variables de temps et deux variables de position, la densité électronique contient donc moins d'information. Cependant, il a été démontré en 1964 par Hohenberg et Kohn [3] qu'il existait une relation univoque entre cette densité électronique et l'énergie de l'état fondamental, et que cette énergie pouvait ainsi s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité électronique.

Cependant, l'expression analytique de cette fonctionnelle de la densité demeurait (et demeure) inconnue, à l'exception de sa composante électrostatique. L'année suivant la démonstration d'Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham [4] ont alors proposé de ramener l'étude à celle d'un système d'électrons non-interagissants, ayant la même densité électronique que celle des électrons de l'état fondamental. Comme le terme d'énergie cinétique d'un tel système est connu, toute l'inconnue du système est alors projetée dans le potentiel effectif dans lequel se déplacent les électrons non-interagissants. Celui-ci est la somme des termes électrostatiques et du potentiel ionique, tous deux connus, et du potentiel d'échange et corrélation, noté V_{XC}.

Ce potentiel d'échange et corrélation devient alors le point critique de l'approche Kohn-Sham de la DFT, à l'image de la self-énergie dans la théorie à $\mathcal{N}$ corps, et toute la complexité du problème y est alors reversée. La contrepartie de l'approche Kohn-Sham de la DFT est le fait que les états Kohn-Sham sont associés à un système fictif, et perdent ainsi de leur réalité physique, y compris dans la limite de la fonctionnelle exacte.

Nous utiliserons dans la suite de ce travail l'approximation la plus simple et la plus ancienne de V_{XC}, nommée approximation de la densité locale, la LDA, et qui consiste en un potentiel local et statique, déterminé à partir des valeurs du gaz d'électrons homogène. En dépit de sa grande simplicité, cette approximation s'est révélée excellente pour une large variété de systèmes, ce rapport efficacité/simplicité contribuant grandement à populariser la DFT.

Aujourd'hui, un nombre important de codes DFT incluant la LDA sont disponibles dans la communauté, que cela soit des implémentations en espace réel, sur des ondes planes, ou sur des bases d'orbitales atomiques. Si l'espace réel se prête mieux à la description du transport quantique, les bases d'ondes planes offrent l'avantage d'une convergence systématique. Les codes DFT usuels permettent de traiter des systèmes d'une taille typique voisine de la centaine d'atomes, ce qui correspond à des systèmes molécule - extrêmités des électrodes à l'image de la figure [(1.6), *b*)].

1.3.4.2 DFT et transport cohérent

L'interface entre la méthode de Landauer et la DFT est particulièrement aisée. De par sa nature non-interagissante, le système Kohn-Sham permet d'aborder les problèmes de transport cohérent propres au formalisme de Landauer.

De plus, du fait de la justesse de sa description des propriétés de l'état fondamental, on peut espérer que cette description en champ moyen soit de bien meilleure qualité qu'à partir des approximations Hartree ou Hartree-Fock. Si nous discuterons dans le chapitre à venir des faiblesses inhérentes à l'approche DFT, il semble ainsi tout de même légitime d'espérer qu'elle puisse reproduire avec précision les effets de résistance ainsi que des effets de transport cohérent.

À l'heure actuelle, les approches DFT du transport quantique dans le formalisme de Landauer sont basées sur la tri-partition en zones *gauche*, *centrale* et *droite*. Nous rappelons que cette tri-partition implique que les zones *gauche* et *droite* soient complètement balistiques, et ainsi que la zone *centrale* doit contenir l'ensemble des phénomènes de résistance, y compris de résistance de contact.

Les méthodes actuelles définissent cette zone comme ce qu'il est convenu d'appeler *la molécule étendue*, c'est-à-dire la molécule entourée d'une part non négligeable des électrodes. Il est ainsi espéré que les limites de cette zone soient balistiques, ou le deviennent à mesure de zones *centrales* de plus en plus grandes.

Même s'il demeure qu'une augmentation systématique de la taille de la zone *centrale* mène en effet à la bonne conductance, la question qui se pose est ainsi de savoir quelle taille doit avoir la molécule étendue pour, dans la limite d'une structure électronique exacte, mener à la bonne conductance du système. Nous proposerons une réponse à cette question au chapitre 4. Cette méthode de calcul à partir des molécules étendues est en fait basée sur l'espérance (pourtant théoriquement injustifiée pour des systèmes non-unidimensionnels) qu'une structure électronique convergée entraîne un transport balistique.

Nous reviendrons sur ce fait au chapitre 3.

La transmission est en général calculée à partir de la formule de Fisher-Lee (1.47), ou d'une formulation équivalente en termes de matrices de transmission [1]. Si nous prenons l'exemple d'un calcul à partir de la formule de Fisher-Lee, 5 termes sont à déterminer partant du calcul DFT :

- 2 sont les Hamiltoniens des systèmes semi-infinis des zones *droite* et *gauche*, permettant de calculer la fonction de Green associée, intervenant dans l'équation (1.39).
- 2 sont les termes de saut entre les zones *centrale* et *gauche*, et *centrale* et *droite*, intervenant eux aussi dans l'équation (1.39).
- Le dernier terme correspondant au Hamiltonien de la zone *centrale*.

En pratique, la détermination de ces 5 termes peut se faire à partir de 3 calculs DFT. Deux de ces calculs sont associés aux Hamiltoniens des zones *gauche* et *droite*, tandis que le dernier calcul sert à la détermination du Hamiltonien de la molécule étendue. Étant donné que sur les bords de la molécule étendue, la structure électronique est supposée convergée vis-à-vis de sa description dans le volume, il est aussi possible d'extraire de ce calcul les termes de saut. En vue de ces déterminations, le Hamiltonien Kohn-Sham est en général calculé, ou projeté *a posteriori* sur une base locale.

Les taux d'injections $\Gamma_{L/R}$ de la formule de Fisher-Lee sont alors calculés à partir des self-énergies des zones *gauche* et *droite*, tandis que la fonction de Green de la zone *centrale* est déterminée à partir du Hamiltonien Kohn-Sham et de ces mêmes self-énergies de contact :

$$G_C^r(\omega) = \frac{1}{\omega - H_C^{KS} - \Sigma_L^r(\omega) - \Sigma_R^r(\omega)} \tag{1.59}$$

Cette méthode mène donc au résultat du problème effectif de Landauer, dans le cas non-interagissant à l'équilibre, et dans la limite où tous les effets de résistance de contact sont inclus dans la zone *centrale*.

1.3.4.3 Au-delà de la DFT

Si l'on veut intégrer les effets des interactions dans le transport, il faut donc aller à la fois au-delà d'un formalisme de Landauer, mais aussi de la description DFT-Kohn-Sham et de son système non-interagissant.

Cela peut se faire à deux niveaux, sur lesquels nous reviendrons bien plus en détail au chapitre suivant. Les interactions vont ainsi tout d'abord renormaliser la structure électronique calculée en champ moyen, et transformer les valeurs propres Kohn-Sham, ce qui est intégrable en l'état dans la formule de Fisher-Lee. Si l'on veut s'intéresser à des interactions non limitées au transport cohérent, on doit alors changer de formule du courant, et intégrer un nouveau terme de self-énergie, propre à la zone *centrale*.

Au commencement de notre travail et dans la limite de notre connaissance, seuls trois travaux incluaient, dans le calcul de la conductance, une self-énergie d'interaction calculée *ab initio*. Les travaux de Ferretti et collaborateurs [27, 28] portaient sur l'inclusion d'une self-énergie décrivant les effets électron-électron dans un formalisme à 3 corps, dérivé de méthodes de chimie quantique. Le premier travail allant au-delà du transport cohérent avait été fait par Frederiksen et al. [29], et portait sur l'effet des interactions électron-phonon dans l'approximation de Born auto-cohérente.

Nous pouvons ajouter que les travaux de Pecchia et al. [30] intégraient une self-énergie GW et son effet sur le transport, mais l'implémentation n'était faite qu'à partir de la renormalisation des énergies Kohn-Sham par les énergies GW, et non par l'introduction d'une self-énergie d'interaction.

Chapitre 2

Traitement *ab initio* des corrélations, et approximation GW dans le transport

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une approche *ab initio*, développée lors de ce travail, du traitement des corrélations électroniques dans le transport quantique, et montrons les effets de son application sur la conductance d'un système réel. Notre méthode s'appuie sur le calcul des interactions électron-électron au travers de l'approximation GW sur la self-énergie.

Nous avons vu au chapitre précédent que l'essentiel des schémas actuels étaient basés sur l'association de la structure électronique Kohn-Sham et d'un formalisme de transport de Landauer. Dans les dernières années, cette association a su rendre compte de la physique sous-jacente de nombre de problèmes de transport cohérent. Néanmoins, elle soulève des objections et des réserves, tant théoriques que sur sa capacité prédictive.

Ainsi, sur le plan formel, le formalisme de Landauer peine à traiter les effets consécutifs à la diffusion électron-phonon et la diffusion électron-électron, et ceux-ci peuvent seulement être introduits de façon approximative.

La DFT n'est, de plus, pas une théorie du hors équilibre, et les calculs de transport à différence de potentiel finie semblent difficilement interprétables. Des études récentes [31, 32] montrent d'ailleurs que la réponse DFT à une différence de potentiel finie ne contient que la variation du terme de Hartree par rapport au champ appliqué $\frac{\partial V_H}{\partial V_{ext}}$, et pas celle du potentiel d'échange et corrélation $\frac{\partial V_{XC}}{\partial V_{ext}}$, ce qui implique une description très simpliste de l'effet de la polarisation de la jonction.

De même, la DFT ne s'applique pas, en principe, aux systèmes ouverts. La physique d'un $N+1$ème électron entrant dans le système est donc, par essence, mal décrite. Cette faiblesse prend une ampleur critique lorsque le système est une jonction moléculaire et que le couplage entre les *fils* et le *conducteur* est faible, et donc quand le système chargé a un comportement très différent de l'état fondamental. Ceci est, entre autres, le cas dans le régime de blocage de Coulomb. D'après de récents travaux [33], la clé d'une description convenable de tels phénomènes résiderait dans la discontinuité du potentiel d'échange et corrélation à l'ajout d'un électron. Même si ce point reste une question ouverte, il semble en effet que l'introduction de fonctionnelles présentant cette discontinuité permette de recouvrer des caractéristiques de conductance qualitativement correctes. Cette description des systèmes chargés ne peut cependant qu'être approximative au niveau de la DFT.

Enfin, à la différence des études (structurales, vibrationnelles, ...) qui nécessitent uniquement la connaissance de l'énergie totale traitée sans approximation -dans la limite de la fonctionnelle exacte- en DFT, le calcul de la conductance implique de se servir de la structure Kohn-Sham, *a priori* non physique. Cette considération prévaut y compris dans les cas d'équilibre et de transport non-corrélé. À ce titre, son effet est donc visible dans le cas le plus simple à traiter

théoriquement, quand la grandeur étudiée est la conductance différentielle à l'énergie de Fermi $\frac{\partial C(E_F)}{\partial V}|_{V\to 0}$. Même dans la limite de la fonctionnelle exacte, l'évaluation de cette grandeur serait donc biaisée. Dans ce cas, de la même façon que la DFT est capable de comprendre la structure d'un système mais se révèle incapable de prédire son *gap*, on peut alors se demander dans quelle mesure l'extrapolation de la conductance ne relève pas d'un mal-usage de la DFT.

Ce dernier point formel est une hypothèse souvent avancée pour expliquer la surestimation importante et systématique de la conductance, en particulier dans les systèmes composés de jonctions moléculaires. Certaines études [34] sur la conductance différentielle à l'énergie de Fermi ont ainsi montré que, pour des systèmes moléculaires simples, la DFT était capable de décrire avec une grande précision les différentes configurations locales du système, leur probabilité respective, ainsi que le rapport des conductances entre ces différentes configurations. Dans le même temps, en revanche, les valeurs de la conductance étaient largement surestimées par cette même DFT. Tout ceci semble indiquer que la physique de ces systèmes peut être décrite par la DFT, mais que celle-ci reste inadaptée au calcul de la conductance.

Si les difficultés de la DFT dans le calcul de conductance sont du même ordre que pour l'estimation du *gap*, on peut alors penser qu'une renormalisation des états Kohn-Sham, par exemple dans le cas de l'approximation GW qui mène à des *gaps* quasi-équivalents aux valeurs expérimentales, suffira à obtenir une valeur de conductance correcte. Cette hypothèse a historiquement été la première évoquée pour expliquer les différences entre expérience et calcul des courants tunnels dans le cas de molécules de C_2H_4 adsorbées sur une surface de silicium [35].

En effet, l'introduction d'une structure électronique plus correcte que la structure Kohn-Sham permet sans doute de se rapprocher d'une valeur plus conforme à l'expérience. Cependant, la simple renormalisation des énergies n'est pas le seul effet sur le transport quantique que va provoquer la nature à $\mathcal{N}$ corps du système.

En effet, dans un système interagissant, les quasi-particules ont une durée de vie finie. Cela implique qu'un électron injecté dans un canal de conduction à une énergie donnée pourra être diffusé, même si ce canal est balistique, par des phonons ou d'autres électrons, conséquence des effets à $\mathcal{N}$ corps. Cette diffusion entraînera la sortie de l'électron du canal de conductance, et donc l'apparition de phénomènes de résistance. Mathématiquement, la durée de vie finie des quasi-particules est associée à l'élargissement des pics dans la densité d'états et au changement dans la répartition du poids spectral, contenus dans la partie non-hermitique de l'opérateur de self-énergie. Dans le cas d'effets électron-phonon, ces phénomènes de durée de vie finie ont déjà été examinés dans une étude *ab initio* [29, 36], donnant déjà lieu, dans ce cas, à la diminution de la conductance.

Le rôle des corrélations électroniques, quant à lui, au-delà d'être central dans l'explication des effets de blocage de Coulomb et d'effet Kondo, est souvent mis en avant pour expliquer l'écart entre les conductances prédites en DFT et les valeurs expérimentales [38, 39, 40]. Pour l'ensemble de ces raisons, nous avons donc choisi de nous intéresser aux effets du couplage électron-électron. Pour des raisons de simplicité, nous nous sommes restreints à l'étude de tels phénomènes, à l'équilibre thermodynamique. À l'image du remplacement de la fonction spectrale de particules non-interagissantes par celle de particules interagissantes (fig. (2.1)), on peut attendre deux modifications de la physique du transport dans les systèmes interagissants :

- La renormalisation des énergies d'excitation du système, et le changement dans la forme des bandes, qui va conduire à une redistribution des canaux en énergie.
- La durée de vie finie des excitations du système qui va directement entraîner l'apparition de phénomènes de résistance.

Notre intention dans ce chapitre va être d'examiner chacun de ces points et de mettre en évidence le type de traces qu'ils vont produire sur la conductance d'un système réel.

Dans ce contexte, nous allons examiner l'effet que peut avoir le remplacement de la structure fictive Kohn-Sham par une structure électronique de quasi-particule calculée au travers de l'approximation GW [41, 42, 43] sur la self-énergie.

Dans un premier temps, nous justifierons le choix de l'approximation GW (plus exactement G^0W^0, *i.e.* calculée au travers d'un calcul non auto-cohérent), et donnerons ses principes et les méthodes associées à son calcul. Puis nous examinerons la méthodologie nécessaire à l'introduction d'une self-énergie GW dans le calcul de transport quantique, ce qui nous amènera à procéder au calcul de la conductance au travers de la formule NEGF de Meir & Wingreen [12], dans une

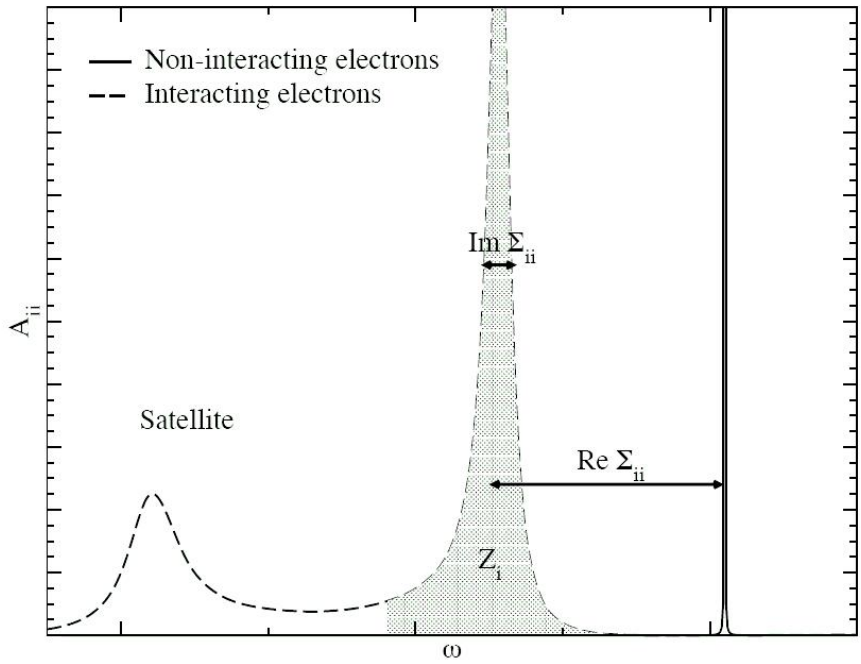


FIG. 2.1 – Fonctions spectrales dans les cas interagissant et non-interagissant, d'après [37]. Les particules non-interagissantes (par exemple dans le cas de la structure Kohn-Sham) correspondent à des pics de Dirac à une énergie donnée, associés à une durée de vie infinie. Les interactions entraînent deux effets principaux : le décalage du pic de quasi-particule en énergie ΔE défini par la partie réelle de la self-énergie -l'effet de renormalisation-, et l'étalement de son poids spectral consécutif à la durée de vie finie des quasi-particules. À plus basse énergie, on note aussi l'apparition d'un pic satellite, consécutif au transfert de poids spectral vers les excitations collectives du système électronique (plasmons).

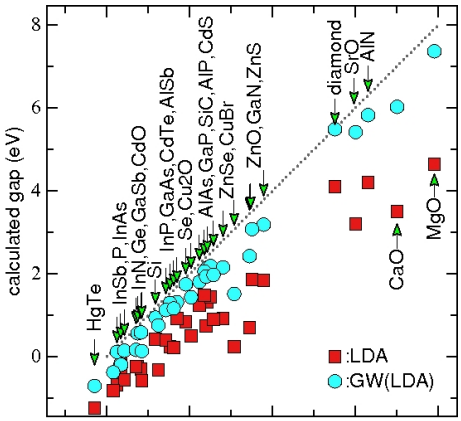


FIG. 2.2 – Comparaison entre les *gaps* expérimentaux et calculés pour différents matériaux d'après [47]. Dans le cas d'un accord parfait entre théorie et expérience, les carrés (pour la LDA) et les ronds (pour le GW) devraient être situés sur la ligne droite en pointillés. On voit que les valeurs GW correspondent à une amélioration systématique des calculs LDA.

base locale de fonctions de Wannier localisées. Nous appliquerons enfin cette procédure à un système réaliste, une chaîne mono-atomique d'or, déjà réalisée et mesurée [44] expérimentalement. Nous étudierons alors les effets des différents points discutés précédemment, et donnerons les tendances qui leur sont associées dans la conductance d'un système réel. Nous verrons que nos résultats se comparent très honorablement avec les conductances expérimentales.

Nous nous permettons de mentionner que de nombreux travaux étudiant le rôle du couplage électron-phonon [29, 36] comme celui des corrélations électroniques à courte distance [38, 28, 27] ou de la renormalisation des énergies de quasi-particule [30, 45, 46] ont fait leur apparition dans la littérature, avant comme après le début de ce travail, preuve de l'intérêt de la communauté pour les effets à $\mathcal{N}$ corps dans le transport.

2.2 Équations d' Hedin et Approximation GW

2.2.1 Choix de l'approximation GW

En 1965, Lars Hedin a proposé un système d'équations qui mène à la self-énergie électronique exacte [41]. Ces équations sont basées sur les deux quantités fondamentales que sont la fonction de Green exacte G et l'interaction coulombienne écrantée W. En même temps que son système d'équations auto-cohérentes, Hedin a proposé une approximation sur la self-énergie exacte, dite approximation GW, en référence à la valeur éponyme de la self-énergie. L'approximation GW, comme son nom l'indique, n'est pas une théorie exacte en principe, à la différence de la DFT et des équations d'Hedin. Elle doit à ce titre être considérée comme la LDA ou la GGA dans le cas de la DFT, à savoir comme une approximation de la théorie exacte, dont la pertinence reste à évaluer en regard de l'expérience.

Cette approximation a été implémentée par Hybertsen et Louie [42], ainsi que par Godby, Schlüter et Sham [48] quelques années plus tard et a, depuis lors, montré sa grande qualité dans la description de la structure électronique de quasi-particule. À la différence de la DFT qui ne donne accès qu'aux propriétés de l'état fondamental, l'approximation GW permet d'accéder aux propriétés du système excité, et la fonction de Green G permet d'extraire l'ensemble des observables à une particule du système. L'approximation GW a particulièrement fait ses preuves dans le calcul des *gaps* d'une très large gamme de matériaux. Dans cet exercice, elle permet une amélioration quasi-systématique des *gaps* calculés en DFT-LDA, comme souligné dans la figure (2.2).

Cependant, les raisons qui nous ont poussés à choisir cette approximation dans le calcul des effets électron-électron dans le transport ne résident pas seulement dans la bonne renormalisation des énergies Kohn-Sham. Une illustration des motivations de notre choix est contenue dans la représentation diagrammatique des fonctions de Green à deux particules G_2 (Fig. (2.3) d'après [6, 49]).

Ainsi, comme nous l'avons expliqué dans la section précédente, nous nous intéressons également aux phénomènes de résistance directement induits par la durée de vie finie des quasi-particules. Or, on peut voir que, dans le cas d'une approximation Hartree-Fock qui renormalise déjà les

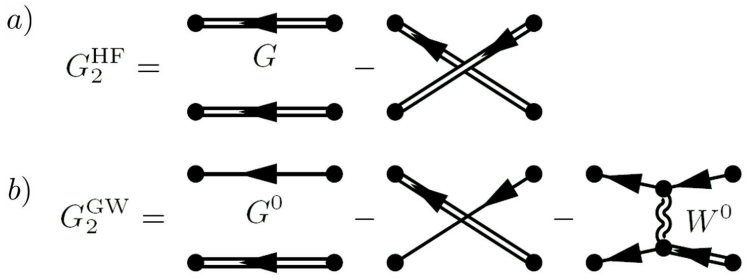


FIG. 2.3 – Fonction de Green à 2 particules dans l'approximation Hartree-Fock auto-cohérente *a*) et dans l'approximation G^0W^0 non auto-cohérente *b*). Ligne simple : G^0 non auto-cohérent ; Ligne double : G auto-cohérent ; Ligne ondulée : W^0 non auto-cohérent RPA.

énergies propres du système, la fonction de Green à deux particules G_2^{HF} décrit une propagation non corrélée, c'est-à-dire que les termes de collision sont manquants. D'un autre côté, une approximation GW (nous détaillerons plus loin le sens précis de l'approximation GW non auto-cohérente G^0W^0) introduit un terme de collision (le dernier diagramme dans la figure [(2.3), b)] qui donne lieu à la diffusion électron-électron.

Aussi, en comparaison d'une approximation de type Hartree-Fock, l'approximation GW introduit-elle une contribution importante consécutive aux corrélations électron-électron et aux mécanismes de diffusion responsables de la perte de cohérence dans le transport. C'est cette contribution qui donne naissance à la durée de vie finie des quasi-particules dans le système, et aux phénomènes de résistance.

2.2.2 Équations d'Hedin et Approximation GW

Les équations d'Hedin sont donc basées sur la fonction de Green exacte G et l'interaction coulombienne écrantée W. Au moment de la dérivation des équations par Hedin, ces deux quantités fondamentales contrastaient avec les quantités alors utilisées dans la théorie à $\mathcal{N}$ corps, le propagateur non-interagissant $G^{(0)}$ et l'interaction coulombienne v non-écrantée, qui menaient à des développements en fonction de v divergents (le second ordre en v de l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène correspond à une énergie infinie). L'idée d'utiliser une interaction écrantée, plus faible que l'interaction nue, dans le développement perturbatif avait été au préalable introduite par Hubbard [50].

Bien entendu, il est possible d'établir un lien entre la théorie à $\mathcal{N}$ corps « conventionnelle », et celle d'Hedin. Pour cela, il faut remplacer v par W, ce qui se fait au travers d'une sommation sur une classe de diagrammes en bulle, en général, au travers de l'approximation RPA [1]. De plus, l'auto-cohérence des équations d'Hedin assure que G remplacera $G^{(0)}$.

Nous ne dériverons pas les équations ici, et le lecteur pourra à loisir se reporter à la publication originale d'Hedin [41], ou à la référence [51]. Les équations d'Hedin s'écrivent en fonction de 5 grandeurs : le propagateur exact $G(1,2)$, la fonction de vertex irréductible $\tilde{\Gamma}(1,2;3)$, la polarisabilité irréductible $\tilde{\chi}(1,2)$, l'interaction coulombienne écrantée $W(1,2)$, et la self-énergie $\Sigma(1,2)$, où les indices $1 = (\mathbf{r}_1, t_1, \sigma_1)$, 2, n sont la contraction des variables de spin, de temps et de position :

[1] RPA : *random phase approximation* dont nous donnerons une définition plus loin.

$$G(1,2) = G^{(0)}(1,2) + \int d34 G^{(0)}(1,3)\,\Sigma(3,4)\,G(4,2) \tag{2.1}$$

$$\tilde{\Gamma}(1,2;3) = \delta(1,2)\,\delta(1,3) + \int d4567 \frac{\partial\Sigma(1,2)}{\partial G(4,5)} G(4,6)\,G(7,5)\,\tilde{\Gamma}(6,7;3) \tag{2.2}$$

$$\tilde{\chi}(1,2) = -i \int d34 G(2,3)\,G(4,2)\,\tilde{\Gamma}(3,4;1) \tag{2.3}$$

$$W(1,2) = v(1,2) + \int d34 v(1,3)\,\tilde{\chi}(3,4)\,W(4,2) \tag{2.4}$$

$$\Sigma(1,2) = i \int d34 G(1,4)\,W\left(3,1^{+}\right)\tilde{\Gamma}(4,2;3) \tag{2.5}$$

La première équation (2.1) est simplement l'équation de Dyson, permettant d'obtenir le propagateur G à partir d'hypothèses sur la self-énergie du système et du propagateur du système non-corrélé $G^{(0)}$[2].

En présence de l'ajout d'une particule (électron ou trou) décrite par G, la structure électronique du système change et le système se polarise. Cette polarisabilité[3] du système $\tilde{\chi}$ est donnée par la capacité de propagation des paires électron-trou (eq. (2.3)). Si aucun terme collisionnel n'affectait la propagation de celles-ci, $\tilde{\chi}$ s'écrirait comme le produit des propagateurs $G(1,2)\,G(2,1)$.

Dans le cas général, les paires électron-trou ne se propagent pas de façon dissociée, et cette propagation fait intervenir la fonction de vertex $\tilde{\Gamma}(1,2;3)$ (eq. (2.2)).

La polarisabilité définit la qualité de l'écrantage de l'interaction coulombienne nue v dans le système, écrantage transformant v en W (eq. (2.4)), W étant l'interaction réellement « ressentie » par l'électron ou le trou initial.

L'expression de la self-énergie est alors donnée par l'équation finale (2.5).

En principe, à partir d'hypothèses initiales quelconques sur Σ, on peut calculer G, puis évaluer $\tilde{\Gamma}$ et $\tilde{\chi}$, et enfin obtenir W et Σ. On peut alors recommencer le cycle. Finalement, à mesure d'itérations du cycle, on obtient la self-énergie dans une précision arbitrairement grande, chaque cycle permettant d'approcher davantage le résultat exact. Ceci est illustré dans la figure [(2.4), a)]. Dans les faits, le calcul de la fonction de vertex $\tilde{\Gamma}$, dans laquelle a été rejetée toute l'inconnue du système, est inaccessible. Ceci est en particulier dû à la difficulté du calcul de la dérivée fonctionnelle $\frac{\partial\Sigma(1,2)}{\partial G(4,5)}$.

Initialement, ces équations ont été présentées par Hedin comme une solution itérative du problème à $\mathcal{N}$ corps, mais il appuya le fait que seulement quelques itérations pourraient être nécessaires. Utiliser W à la place de v était en fait motivé par l'espoir que la théorie des perturbations convergerait plus vite en W qu'en v. Hedin avait déjà cette idée en tête et a proposé dès son papier originel de restreindre le calcul aux corrections du premier ordre en W, ou, autrement dit, de se restreindre à une seule itération du système d'équations précédent.

Cela correspond à l'approximation GW.

Dans cette approximation, on initialise la procédure en postulant $\Sigma = 0$ dans l'équation définissant la fonction de vertex :

$$\begin{aligned}\tilde{\Gamma}(1,2;3) &= \delta(1,2)\,\delta(1,3) + \int d4567 \frac{\partial\Sigma(1,2)}{\partial G(4,5)} G(4,6)\,G(7,5)\,\tilde{\Gamma}(6,7;3) \\ &\Longrightarrow \tilde{\Gamma}_{\text{Approx_}GW}(1,2;3) = \delta(1,2)\,\delta(1,3)\end{aligned} \tag{2.6}$$

[2]Nous allons par la suite utiliser la terminologie suivante pour désigner les (nombreux) propagateurs G pouvant intervenir dans le calcul GW : $G^{(0)}$ est le propagateur du système non-corrélé, tandis que G est le propagateur obtenu de manière auto-cohérente. De plus, nous traiterons de G^0, désignant la fonction de Green d'entrée dans l'approximation G^0W^0.

[3]*Nota* : Il est à ce stade important de relever que, dans la suite de ce chapitre, nous ferons référence à 3 polarisabilités bien distinctes. La polarisabilité irréductible, $\tilde{\chi}$, la polarisabilité réductible, χ, et la polarisabilité dans l'approximation où les paires électron-trou se propagent sans interaction, aussi connue sous le nom d'approximation RPA, χ^{GW}. Cette dernière s'obtient toujours par le simple produit des propagateurs, là où les deux autres font en principe intervenir un vertex, comme dans l'équation (2.3). Attention, χ^{GW}, indique **uniquement** l'absence de vertex dans l'expression de la polarisabilité, et, à la différence des grandeurs où 0 est placé en exposant, n'est pas révélateur de la nature de la fonction de Green G ou G^0 intervenant dans le produit. Le lien entre les polarisabilités réductible et irréductible est toujours donné par la relation $\chi = \tilde{\chi} + \tilde{\chi} v \chi$, où v est l'interaction coulombienne.

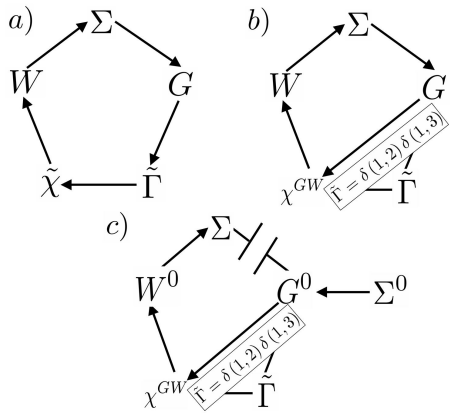


FIG. 2.4 – Méthodes de résolution et approximation des équations d'Hedin. Chacun des sommets du pentagone représente une des grandeurs calculées dans les équations d'Hedin. Les flèches indiquent le sens de parcours du pentagone, d'après [52]. *a*) Équations d'Hedin. *b*) Approximation GW auto-cohérente. *c*) Approximation G^0W^0 non auto-cohérente. La self-énergie initiale n'a une influence que dans le cas non auto-cohérent.

Ceci est en fait équivalent à un développement au premier ordre en W. La self-énergie s'écrit alors :

$$\Sigma(1,2) \quad = \quad iG(1,2)\,W\left(2,1^{+}\right) \tag{2.7}$$

La forme de cette équation explique le nom de l'approximation. La polarisabilité irréductible $\tilde{\chi}$ est alors simplement :

$$\tilde{\chi}(1,2) = -iG(1,2)\,G(2,1) = \chi^{GW}(1,2) \tag{2.8}$$

Qui est la définition de la polarisabilité χ^{GW} faisant intervenir des paires électron-trou indépendantes. Cette approximation sur la polarisabilité irréductible définit l'approximation RPA[4].

L'approximation GW est théoriquement justifiée si l'on peut espérer que la somme sur les termes d'ordre supérieur en W soit petite en comparaison des termes du premier ordre des équations (2.7) et (2.8).

2.2.3 L'approximation GW en pratique

Même s'il relève d'une simplification déjà drastique des équations d'Hedin, le calcul de la self-énergie au travers de l'approximation GW nécessite encore la résolution de quatre équations, dont trois sont coûteuses sur le plan calculatoire. Cela a pour effet de rendre les calculs GW bien plus longs et difficiles que les calculs des propriétés de l'état fondamental. Cette difficulté engendre de nouvelles approximations, ainsi qu'un certain nombre d'approches différentes, que nous nous permettons ici de rapidement décrire.

Le premier critère permettant de distinguer les procédures de calcul de la self-énergie GW (fig. (2.4)) est le fait qu'elles correspondent à un seul, ou plusieurs cycles des équations d'Hedin simplifiées (quasiment toutes les approches actuelles prenant à chacun des cycles $\tilde{\Gamma}_{\text{Approx_}GW}(1,2;3) = \delta(1,2)\,\delta(1,3)$). L'usage veut que la procédure ne nécessitant qu'une seule itération[5] soit appelée G^0W^0. Si plusieurs cycles sont effectués, on peut recalculer à chaque cycle, soit le propagateur G (Approximation GW^0), soit l'écrantage W (Approximation G^0W), soit les deux (Approximation GW). Attention cependant, la solution de l'approximation auto-cohérente GW n'est pas l'équivalent de celle des équations d'Hedin, puisque les corrections de vertex ne sont jamais introduites.

Par souci de simplicité nous avons opté pour l'approximation G^0W^0 (non auto-cohérente) qui se limite donc à un cycle de la figure (2.4). En effet, comme montré sur la figure (2.2), celle-ci permet une bonne approximation de la structure de quasi-particule, tandis que, pour des raisons d'algorithmie comme de coût calculatoire, la partie imaginaire et la dépendance

[4]En écho de la note précédente, nous insistons sur le fait que l'approximation RPA $\tilde{\chi} = \chi^{GW}$ est une caractéristique de l'approximation GW, que celle-ci soit auto-cohérente ou non (voir plus loin), comme l'indique la figure (2.4). De même, il faut garder en tête que l'approximation en χ^{GW} ne présume en rien de l'approximation sur G et indique seulement la propagation de paires électron-trou indépendantes (et donc une polarisabilité sans vertex), celles-ci pouvant donc être définies à partir de propagateurs quelconques G^H, G^{DFT} ou le G exact.

[5]Un écueil à éviter est de confondre G^0, la fonction de Green d'entrée du calcul G^0W^0, (où le 0 fait référence au nombre d'itérations du cycle des équations d'Hedin) avec $G^{(0)}$, le propagateur du système non interagissant.

dynamique de la self-énergie peuvent être calculées par différentes voies, que nous détaillons plus bas. L'approximation G^0W^0 pèche en revanche dans la prédiction des énergies totales, qui ne nous intéresseront pas ici.

Comme cela est montré dans le diagramme de Feynman de G_2 (fig. (2.3)), l'approximation G^0W^0, que nous utiliserons plus loin, n'est pas une approximation conservative au sens de Baym et Kadanoff [6], ce qui amène à la non-conservation du nombre de particules dans le système. Ceci peut être déduit, entre autres, en observant que dans la figure (2.3), les diagrammes ne sont pas symétriques par renversement du temps. Cependant, la déviation du cas de la densité exacte amenée par l'approximation G^0W^0 a été évaluée par Schindlmayr et al. [49] à seulement 0.05% dans l'intervalle des densités métalliques ($r_s^{\mathrm{Au}} = 3.01$) que nous étudierons plus loin ; si bien que -la non-conservation du nombre de particules restant une faiblesse intrinsèque de notre approximation- nous pouvons espérer que son effet soit négligeable par la suite. De plus, même si cette erreur est plus difficilement quantifiable, la non-conservativité de l'approximation sur la self-énergie doit avoir un effet plus important dans les systèmes fermés que dans les systèmes ouverts qui nous préoccupent ici, ainsi que des conséquences plus drastiques sur les grandeurs physiques devant se conserver dans un système fermé, comme l'énergie totale plutôt que sur la structure de quasi-particule.

Le propagateur G^0, nécessaire au début de l'unique itération (eq. (2.1)) des équations d'Hedin, est en général obtenu à partir de l'inversion directe de l'équation de Dyson pour le Hamiltonien initial H^0 du système. χ^{GW} étant simplement le produit des G^0 (eq. (2.8)). À la différence des équations d'Hedin ou de l'approximation GW auto-cohérente, le choix du Hamiltonien H^0 va influer sur le résultat final. Ceci constitue l'un des corollaires essentiels de l'application de l'approximation G^0W^0, consécutif de l'absence de calcul auto-cohérent du propagateur G : le choix du point de départ G^0 sera très important, à la différence des hypothèses de départ dans les équations d'Hedin, gommées par la résolution itérative. Un cycle des équations d'Hedin rapprochant inéluctablement de la self-énergie exacte, on peut alors supposer que, plus le point de départ sera proche de la self-énergie exacte, plus la self-énergie G^0W^0 mènera à la bonne structure de quasi-particule. Ce point est un des paradigmes historiques du calcul G^0W^0, se manifestant par la recherche systématique du meilleur G et du meilleur W en entrée du calcul.

Bien que les équations d'Hedin fassent explicitement intervenir le propagateur du système non-corrélé $G^{(0)}$, dans les faits, le propagateur initial G^0 est souvent construit à partir des états Kohn-Sham du système, soit $G^0 = G^{DFT-KS}$. Ce choix de la DFT comme calcul préalable est justifié par le fait que le potentiel d'échange et corrélation LDA,V_{XC}^{LDA}, peut être considéré comme la meilleure approximation locale et statique de la self-énergie exacte du système à $\mathcal{N}$ corps [53]. Il faut cependant garder en tête qu'une approximation locale et statique de la self-énergie ne pourra jamais, en principe, restituer la bonne structure électronique [54].

En pratique, les calculs G^0W^0 basés sur les états Kohn-Sham mènent, en effet, à de meilleurs résultats que ceux basés sur l'approximation Hartree-Fock.

Nous nous permettons d'ajouter que le choix de la DFT ou d'Hartree-Fock n'a pas d'effet sur la partie imaginaire de G^0, puisque les états Kohn-Sham correspondent bien à des particules indépendantes.

Comme les problèmes considérés sont invariants par translation temporelle, on peut considérer la différence $t_1 - t_2$ plutôt que les deux indices séparés t_1 et t_2. La transformée de Fourier temporelle permet alors d'écrire le propagateur G^0 comme étant simplement :

$$G^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \sum_i \frac{\phi_i^{KS}(\mathbf{r}_1)\phi_i^{KS*}(\mathbf{r}_2)}{\omega - \epsilon_i^{KS} + i\eta \mathrm{sgn}\left(\epsilon_i^{KS} - E_F\right)} \tag{2.9}$$

Où $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ est le $i$ème état Kohn-Sham, et E_F l'énergie de Fermi.

Une fois obtenue la polarisabilité irréductible χ^{GW}, à partir des états Kohn-Sham, on arrive aux calculs de W^0, et de la self-énergie.

Le calcul de W^0 peut se faire au travers de l'équation (2.4). On lui préfère cependant en pratique l'équation $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \int dr_3 \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \omega) v(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)$, où ε^{-1} est la matrice diélectrique inverse et v l'interaction coulombienne nue. La matrice diélectrique est, elle-même, définie à partir du produit de la polarisabilité réductible ($\chi = \chi^{GW} + \chi^{GW} v \chi$) et de l'interaction coulombienne.

W s'écrit donc (en exprimant l'interaction coulombienne dans l'espace de Fourier) comme :

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\text{PZB}} d\mathbf{q} \sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}_1)\mathbf{r}_1} \varepsilon^{-1}_{\mathbf{G}_1,\mathbf{G}_2}(\mathbf{q}, \omega) \frac{4\pi}{(\mathbf{q}+\mathbf{G}_2)^2} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G}_2)\mathbf{r}_2} \tag{2.10}$$

Où $\mathbf{q}$ correspond aux translations possibles à l'intérieur la première zone de Brillouin (en pratique l'ensemble des $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ où $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ sont les vecteurs ayant servi à représenter la première zone de Brillouin dans le calcul DFT), et $\mathbf{G}_1$ et $\mathbf{G}_2$ sont les vecteurs du réseau réciproque.

La matrice diélectrique inverse $\varepsilon^{-1}_{\mathbf{G}_1,\mathbf{G}_2}(\mathbf{q}, \omega)$ est donc une quantité extrêmement lourde à calculer. De plus, l'usage montre que le nombre d'états Kohn-Sham nécessaires à la convergence sur les valeurs de ε^{-1} (introduits au travers de la polarisabilité) est bien plus important que les quelques états au voisinage du niveau de Fermi. Dans le cas du silicium, une centaine d'états au-delà du niveau de Fermi contribuent par exemple de façon non négligeable à la matrice diélectrique. Au-delà du cas du silicium, il est désormais acquis qu'un grand nombre d'états vides contribuent à la capacité d'écrantage d'un système donné.

Une fois obtenu W, on peut calculer la self-énergie par l'équation (2.7). En préambule de la description de ce calcul, nous indiquons qu'une autre approximation fréquemment utilisée, et reprise dans ce travail, sera de négliger les valeurs hors-diagonales de la self-énergie dans la base Kohn-Sham, c'est-à-dire de considérer que les états propres du Hamiltonien Kohn-Sham, $H_{KS}|\psi_{KS}\rangle = \epsilon_{KS}|\psi_{KS}\rangle$ sont aussi états propres du Hamiltonien G^0W^0 :

$$\left(H_{KS} - V_{XC} + \Sigma_{G^0W^0}\right)|\psi_{KS}\rangle = \epsilon_{GW}|\psi_{KS}\rangle \tag{2.11}$$

Ce qui permet de calculer les corrections G^0W^0 sur les énergies $\epsilon_{GW} - \epsilon_{KS}$, uniquement à partir des valeurs diagonales de la self-énergie $\langle\psi_{KS}|\Sigma_{G^0W^0}|\psi_{KS}\rangle$. Le fait que les états propres soient quasi-inchangés a été confirmé dans le papier d'origine d'Hybertsen et Louie qui calculaient une différence entre états GW et Kohn-Sham complètement négligeable, le recouvrement entre ces états étant évalué à $99,9\%$. En dépit de cette simplification, le calcul de la self-énergie par l'équation (2.7) va rester prohibitif.

Celle-ci nécessite en effet une intégrale en fréquence sur G et W :

$$\Sigma_{\text{GW}}(\omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \, e^{-i\omega' 0^+} G^0(\omega - \omega') W^0(\omega') \tag{2.12}$$

Où G^0 est la fonction de Green construite à partir de la structure Kohn-Sham non-interagissante et W^0 est l'interaction coulombienne dynamique écrantée donnée par la polarisabilité RPA.

Si le comportement en fréquence du propagateur G^0 de particules non-interagissantes est particulièrement simple, la dépendance de W pose plus de problèmes. On a ainsi vu que l'étape précédente de calcul nécessitait la détermination de $\varepsilon^{-1}_{\mathbf{G}_1,\mathbf{G}_2}(\mathbf{q}, \omega)$, fonction déjà particulièrement lourde à calculer pour une poignée de fréquences ω. Cependant, l'intégration requise par le calcul de Σ nécessite la connaissance de la dépendance dynamique complète de W, et donc de $\varepsilon^{-1}_{\mathbf{G}_1,\mathbf{G}_2}(\mathbf{q}, \omega)$ pour $\omega \in]-\infty; +\infty[$. Cette fonction est cependant difficile à décrire sur l'axe réel des fréquences, du fait de la position de ses pôles, et une intégration numérique complète demanderait la connaissance de W en un nombre de fréquences très important, ce qui est en pratique hors d'atteinte.

Plusieurs méthodes existent à ce point. Nous en avons utilisé trois, que nous décrivons maintenant.

La première méthode est la méthode « historique », le modèle *plasmon pole*. Elle consiste à définir la dépendance dynamique de chaque élément de $\varepsilon^{-1}_{\mathbf{G}_1,\mathbf{G}_2}(\mathbf{q}, \omega)$ (nous noterons l'élément $\varepsilon^{-1}(\omega)$) à partir d'une fonction analytique modèle. En l'occurrence, les mesures de spectroscopie par perte d'énergie d'électrons (EELS[6] dans la suite) qui mesurent la partie imaginaire de la fonction diélectrique inverse, montrent que celle-ci présente fréquemment un pic simple correspondant à la résonance plasmon. La position de ce pic $\tilde{\omega}$, ainsi que sa largeur Ω sont donc les deux seuls paramètres libres pour la dépendance dynamique. On calcule alors $\varepsilon^{-1}(\omega)$ à une [42, 55] ou deux [43] fréquences le long de l'axe imaginaire (à $\omega = 0$ et à la fréquence plasmon classique ω_p dans [43], tandis que le calcul est fait à $\omega = 0$ et $\tilde{\omega}$ déduit à partir d'une règle de somme dans [42, 55]), ce qui définit la fonction :

[6]EELS : pour *Electron energy loss spectroscopy.*

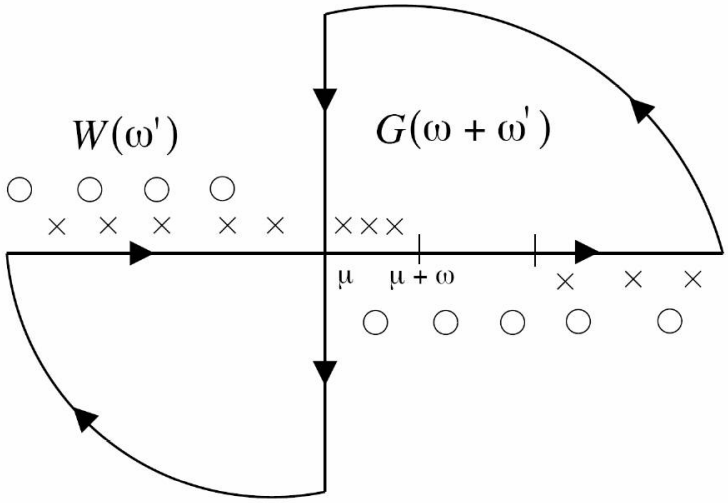


FIG. 2.5 – Représentation des pôles de $G(\omega' + \omega)$ (croix) et de $W(\omega')$ (ronds) dans le plan complexe, d'après [57]. Ces grandeurs sont celles à intégrer pour obtenir la self-énergie Σ. En ligne pleine, le contour C effectué dans le plan complexe, le long des axes réel et imaginaire, dans le cadre de la méthode dite de déformation de contour. Seuls certains pôles de $G(\omega' + \omega)$, pour $\omega' \in]E_F, E_F + \omega[$ sont inclus dans le contour.

$$\varepsilon^{-1}(\omega) = \delta + \frac{\Omega^2}{\omega^2 - \tilde{\omega}^2} \tag{2.13}$$

La convolution de G^0 et de cette fonction analytique peut alors se faire analytiquement, et on peut calculer la self-énergie. Le corollaire de cette approximation est le fait que $\mathrm{Im}\Sigma = 0$ pour l'ensemble des fréquences, exception faite du pôle. Le modèle *plasmon pole* permet ainsi d'accéder aux corrections GW de la partie réelle de la self-énergie, c'est-à-dire à la renormalisation des énergies Kohn-Sham. En revanche, elle ne permet pas d'accéder aux fonctions spectrales, puisque la partie imaginaire, et, *a fortiori*, la dépendance dynamique ne sont pas calculées. De même, le cas d'une fonction diélectrique inverse, présentant des structures plus complexes qu'un seul pic plasmon, mène à des résultats en partie tronqués (comme dans le cas du graphène [56]), bien que l'essentiel de la structure de quasi-particule puisse être retrouvé.

Ces réserves considérées, de par sa simplicité et son coût calculatoire relativement réduit, le modèle *plasmon pole* est à l'heure actuelle la méthode « standard » de calcul des corrections GW.

Une autre approche que nous avons utilisée est celle dite de continuation analytique. À la différence de la précédente, elle consiste en une approximation sur la forme de la self-énergie et non sur la dépendance dynamique de ε^{-1}. Elle est fondée sur un approximant de la self-énergie sur l'ensemble du plan complexe, approximant calculé à partir de ses valeurs le long de l'axe imaginaire.

En effet, comme indiqué dans la figure (2.5), on sait que le long de l'axe imaginaire, les fonctions G et ε^{-1} sont analytiques, et, qui plus est, relativement aisées à décrire, venant du fait que ces fonctions sont plus lisses sur cet axe. L'intégration numérique peut alors se faire en calculant ε^{-1} sur un nombre restreint de fréquences, typiquement de l'ordre de quelques dizaines pour obtenir une bonne précision. On est alors en possession des valeurs de la self-énergie sur quelques points de l'axe imaginaire, où elle est analytique. En faisant l'hypothèse que la self-énergie est analytique dans certaines zones du plan complexe, comme dans les deux quarts de plans de la figure (2.5), on peut alors prolonger la self-énergie dans ces zones en bâtissant une expression approchée à partir de sa valeur sur l'axe imaginaire. Dans notre cas, nous avons utilisé un approximant de Padé à 14 noeuds. Bien entendu, cette approximation sera d'autant plus fausse que l'on se rapprochera des points où la fonction est non-analytique.

Puisque, dans le cas ordonné temporellement, la self-énergie contiendra des pôles dans deux quarts du plans complexes ($\omega' = a - ib$ et $\omega' = -a + ib$ où a et b sont des réels positifs), la continuation analytique donnera accès au minimum aux valeurs de la self-énergie dans les deux quarts de plans restants. Cette approche a donc le mérite de donner accès aux parties imaginaires et réelles de la self-énergie, ainsi qu'à la complète dépendance dynamique. Une fois calculé l'approximant, il devient, qui plus est, possible de calculer sa valeur en de très nombreuses fréquences sans alourdir le calcul. La continuation analytique, bien que plus lente que le modèle *plasmon pole*, reste, en terme de coût calculatoire, dans des ordres de grandeurs voisins. En revanche, elle pèche dans la prédiction des valeurs de Σ à proximité des pôles. De plus, nous verrons par la suite que les valeurs exactes de la self-énergie apparaissent comme « lissées » du fait de l'approximant.

La dernière méthode, de très loin la plus précise et la plus lourde, est le calcul de la self-énergie sur un contour dans le plan complexe, puis, au travers du théorème des résidus, le calcul complet de l'intégrale en fréquence. Cette méthode est généralement appelée *méthode de déformation de contour* [37, 58]. Le contour dessiné dans la figure (2.5) parcourt l'axe réel, décrit un quart de cercle dans le quart de plan $\omega' = a + ib$ (a et b étant des réels positifs), parcourt l'axe imaginaire avant de décrire un quart de cercle dans le quart de plan $\omega' = -a - ib$. Or, ce contour ne contient, par définition, que les pôles de G compris entre E_F et $E_F + \omega$, et aucun pôle de W. Sachant que, d'après le théorème de Cauchy, si $f(z)$ est la continuation analytique d'une fonction dans le plan complexe, l'intégrale le long du contour C est égale à la somme des résidus des pôles z_p contenus dans le contour,

$$\oint_C f(z)dz = 2\pi i \sum_p \mathrm{Res}_{z=z_p} f(z) \tag{2.14}$$

Si l'on sépare le contour en quatre parties, les deux quarts de cercles (où l'intégrale est égale à 0), et les deux axes, on peut alors exprimer l'intégrale sur l'axe réel comme étant la différence entre les résidus des pôles de G et l'intégrale sur l'axe imaginaire.

Cette méthode requiert donc de faire une intégration sur l'axe imaginaire, comme dans le cas de la continuation analytique (ce qui nécessite le calcul pour quelques dizaines de fréquences de l'axe imaginaire). De plus, elle demande par surcroît de calculer W sur un grand nombre de points de l'axe réel. En effet, si le comportement de G est connu analytiquement au voisinage des pôles, ce n'est pas le cas de W. Pour déterminer la valeur de W aux pôles de $G(\omega + \omega')$, ce qui est nécessaire pour calculer les résidus de la fonction GW, il faut calculer numériquement W en des points dont la position varie avec la fréquence ω. Une interpolation des valeurs de W prises sur l'axe réel et sur l'axe imaginaire permet cela, cependant, cette interpolation nécessite typiquement, pour être de bonne qualité, un calcul de W et donc de ε^{-1} en plusieurs centaines de points.

Cette méthode est donc d'une grande précision, permet d'obtenir la partie réelle comme la partie imaginaire et la dépendance dynamique, mais est d'un coût calculatoire prohibitif. Par la suite, nous ne l'utiliserons qu'à titre de référence, afin de valider l'usage des autres approximations.

De la même façon que dans le cas de la convergence sur la matrice diélectrique inverse, et quelle que soit la méthode utilisée, le calcul de la self-énergie requiert la prise en compte d'un très grand nombre d'états vides (souvent plus grand que dans la matrice diélectrique), alourdissant d'autant le calcul de l'intégrale. Ceci reste valable même dans le cas où les corrections GW sont calculées pour un faible nombre d'états. Certains auteurs ont même évoqué le fait que seul un calcul sans pseudo-potentiel pouvait permettre l'obtention de la convergence sur la self-énergie [59], bien que ce point ait été contesté [60, 61] par la suite.

Par la suite, comme nous serons intéressés par la self-énergie G^0W^0 non-hermitique et dynamique, nous aurons besoin de calculer non pas seulement les valeurs de Σ à l'énergie Kohn-Sham $\Sigma(\omega = \epsilon_{KS})$, mais aussi les valeurs de Σ pour l'ensemble du spectre d'énergie $\Sigma(\omega)$. Dans ce cas, nous ne pourrons, bien entendu, plus utiliser le modèle *plasmon pole*. Si la continuation analytique et la déformation de contour se prêtent à la détermination de la dépendance dynamique de la self-énergie, la possibilité offerte par la première citée de calculer l'ensemble de cette dépendance à partir d'une dizaine de fréquences (de l'axe imaginaire) apparaît beaucoup plus séduisante que le calcul systématique de la déformation de contour sur l'ensemble des fréquences ω désirées. Ce point est une difficulté supplémentaire à considérer dans le cas spécifique d'un

calcul de transport, cette difficulté n'apparaissant pas dans le calcul de la structure de bandes renormalisée.

L'ensemble de ces calculs sont en général réalisés sur une base d'ondes planes, à la fois pour des raisons de convergence (la convergence étant systématique sur de telles bases), mais aussi parce que les ondes planes se prêtent bien à la description des états vides. En effet, les centaines d'états vides contribuant à la polarisabilité et à la self-énergie du système sont des fonctions délocalisées dans l'espace réel[7].

Nous avons, par la suite, utilisé une implémentation de la méthode G^0W^0 sur une base d'ondes planes.

2.3 Intégration dans le calcul de transport et implémentation pratique

Si nous avons vu dans la section précédente comment calculer les corrélations électroniques au travers de l'approximation GW, il reste désormais à intégrer ces corrélations dans le calcul de transport.

Cette intégration passe par deux étapes, le choix d'une base dans l'espace réel, ainsi qu'une formule de la conductance permettant l'intégration dans le calcul de transport de la self-énergie GW, allant ainsi au-delà de la formule de Fisher-Lee, et permettant d'introduire la diffusion électron-électron et le temps de vie fini des quasi-particules.

Dans cette section, nous expliquons donc le choix de notre base, à savoir une base de fonctions de Wannier ultra-localisées, ainsi que, dans un second temps, celui de la formule de Meir & Wingreen.

2.3.1 Fonctions de Wannier

Nous avons évoqué, dans la section précédente, le fait que le délicat calcul des corrélations au travers de l'énergie GW nécessitait une base d'ondes planes, en particulier afin de permettre la description des états de Bloch vides très au-delà de l'énergie de Fermi. Ces états Kohn-Sham $|\psi_n\rangle$ de haut indice n correspondent à des fonctions complètement délocalisées dans l'espace réel, et sont importants pour obtenir la bonne polarisabilité du système ainsi que la convergence sur les valeurs de la self-énergie. De plus, l'avantage des bases d'ondes planes, en particulier dans un calcul en plusieurs étapes comme le calcul GW, est de permettre une convergence simple et systématique sur l'ensemble des grandeurs physiques à chaque étape du calcul.

Cependant, si les ondes planes sont une méthode de choix pour la description des états de Bloch, ces derniers ne peuvent pas être utilisés pour évaluer directement les grandeurs liées au transport quantique dans les systèmes nanométriques tripartitionnés présentés au chapitre précédent. Les états de Bloch, essentiellement délocalisés, doivent donc être transformés en fonctions localisées dans l'espace réel afin de permettre la représentation du Hamiltonien dans une base où les matrices de sauts sont non-nulles uniquement à courte distance.

Le coeur de la méthode développée dans ce chapitre est l'utilisation de fonctions de Wannier ultra-localisées. Ces fonctions permettent en effet de relier de façon systématique la description en ondes planes et en espace réel. Elles établissent ainsi un lien univoque entre le calcul de la structure électronique (DFT ou GW) et le calcul de transport qui implique le calcul de fonctions de Green sur réseau. Ce lien était déjà exploité, au commencement de notre travail, au niveau d'un schéma DFT + Landauer, par le code WanT [62], que nous avons modifié afin de le généraliser au cas du transport corrélé.

Bien que le lecteur puisse se faire une idée bien plus complète des propriétés [63, 64], ainsi que du calcul pratique [65, 66] des fonctions de Wannier en consultant la littérature, ou la page du code WanT [62], nous donnons ici une rapide description de leurs propriétés générales.

Les fonctions de Wannier $w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, indexées selon l'indice de bandes n et les vecteurs du réseau de Bravais $\mathbf{R}$, sont définies par une transformation unitaire des fonctions de Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$:

[7] Ce point explique en partie que les implémentations en espace réel du GW restent à l'heure actuelle plutôt rares. Les efforts de la communauté sont, de plus, plutôt tournés vers une implémentation en temps plutôt qu'en fréquence, ce qui permet d'éviter, *a priori*, les écueils de l'intégration dans le calcul final de la self-énergie.

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{PZB} d\mathbf{k} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \tag{2.15}$$

Où V est le volume de la cellule unité, et où l'intégration est faite sur l'ensemble de la première zone de Brillouin.

Il est facile de montrer que les fonctions de Wannier forment une base orthonormale, et décrivent le même espace de Hilbert que les fonctions de Bloch. De même, pour un n donné et différents $\mathbf{R}$ et $\mathbf{R}'$, les fonctions de Wannier sont reliées par de simples translations.

Comme les états de Bloch sont définis à un facteur de phase dépendant de $\mathbf{k}$ près ($\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow e^{\phi_n(\mathbf{k})}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$), la définition (2.15) ne mène pas à une base unique de fonctions de Wannier. En toute généralité, partant d'un ensemble de fonctions de Bloch, on peut construire une infinité de bases de fonctions de Wannier aux propriétés spatiales différentes et décrivant le même espace de Hilbert, ces bases de fonctions de Wannier étant définies par :

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{PZB} d\mathbf{k} \left[\sum_m U^{(\mathbf{k})}_{mn} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \tag{2.16}$$

Où les $U^{(\mathbf{k})}$ sont des matrices unitaires.

Les fonctions de Wannier ultra-localisées [64] (MLWF[8] dans la suite), à la différence des fonctions de Wannier, sont définies à partir d'une condition supplémentaire posée sur ces matrices unitaires, afin de générer un ensemble unique de fonctions de Wannier définies à partir des fonctions de Bloch.

Ce critère supplémentaire est posé, dans le cas des MLWF, sur les propriétés de localisation. Plus précisément, la procédure définie par Marzari et Vanderbilt [64] permet de trouver la matrice unitaire particulière $U^{(\mathbf{k})}_{mn}$ qui donne la distribution spatiale la plus étroite possible, au sens de l'opérateur d'étalement Ω :

$$\Omega = \sum_n \left[\langle w_{n,\mathbf{R}=\mathbf{0}} | r^2 | w_{n,\mathbf{R}=\mathbf{0}} \rangle - \langle w_{n,\mathbf{R}=\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n,\mathbf{R}=\mathbf{0}} \rangle^2 \right] \tag{2.17}$$

Où la somme s'effectue sur un nombre de bandes préalablement choisi.

La procédure de localisation, que nous ne décrirons pas plus avant, permet alors de se ramener à la matrice unitaire $U^{(\mathbf{k})}_{mn}$ minimisant cet opérateur. De même, nous nous permettons d'indiquer que des raffinements existent dans le cas de bandes dégénérées [65].

En pratique, afin de coupler cette procédure avec un calcul DFT, on doit, après que l'on a calculé les états Kohn-Sham du système, définir un nombre de bandes « d'importance », par exemple, dans le cas du transport, celles au voisinage du niveau de Fermi. La procédure de localisation permet alors de trouver la transformation unitaire $U^{(\mathbf{k})}_{mn}$ qui amène aux MLWF du système, qui minimisent l'opérateur d'étalement. On dispose alors des matrices de changement de base entre les états de Bloch et les MLWF. Le Hamiltonien sur la base des fonctions de Wannier s'écrit alors $H_{MLWF}(\mathbf{k}) = U^{(\mathbf{k})\dagger} H_{KS}(\mathbf{k}) U^{(\mathbf{k})}$. On peut obtenir ensuite le Hamiltonien dans le réseau de Bravais par une simple transformée de Fourier, $H_{MLWF}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_{kp}} \sum_k e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} H_{MLWF}(\mathbf{k})$

Grâce à la minimisation préalable de l'opérateur Ω, on peut espérer que les éléments de matrices du Hamiltonien, de la forme $\langle w_{n,\mathbf{R}} | H | w_{n,\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} \rangle$ soient très vite négligeables quand $\mathbf{R}'$ s'éloigne de $\mathbf{R}$. Imaginons le cas d'une chaîne unidimensionnelle infinie, la cellule unité ne comportant (par exemple) qu'un seul atome, le réseau de Bravais peut être représenter par un seul vecteur. La translation d'une cellule unité à sa voisine correspond au changement d'indice $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R} \pm \mathbf{1}$. On peut espérer que les $\langle w_{n,\mathbf{R}} | H | w_{n,\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} \rangle$ soient non-nuls uniquement pour les $\mathbf{R}'$ voisins de $\mathbf{R}$, soit pour $\mathbf{R} \pm \mathbf{n}$ ($\mathbf{n}$ est en pratique égale à 1 ou 2). Les MLWF permettent donc de se ramener à une projection de type liaisons fortes, mais généralisée à un couplage au $n$ième voisin non fixé *a priori*, et défini par le calcul *ab initio*.

Ce choix de base pour le transport permet donc d'associer les avantages de convergence systématique des bases d'ondes planes à un équivalent de liaisons fortes *ab initio* en espace réel.

De plus, la self-énergie étant exprimée sur les états Kohn-Sham (et étant même supposée diagonale dans cette base), les matrices de passage, reliant le Hamiltonien sur la base des états Kohn-Sham au Hamiltonien exprimé sur la base des MLWF, permettront la projection directe de

[8] MLWF : *Maximally localised Wannier functions.*

la self-énergie sur les fonctions de Wannier. Aucun calcul supplémentaire (autre que ceux requis par le calcul des corrélations) n'interviendra donc pour obtenir la représentation de la self-énergie en espace réel, une fois que celle-ci aura été calculée sur la base des états Kohn-Sham.

2.3.2 Introduction des corrélations par la formule de Meir & Wingreen

Dans notre méthode, nous calculons le courant au travers de la formule de Meir & Wingreen, définie au chapitre précédent. Cette formule est une réécriture de l'équation générale du courant dans le cas général (hors équilibre et corrélé) :

$$I = \frac{e}{2h} \int d\omega \mathrm{Tr} \left[(f_L \Gamma_L - f_R \Gamma_R) A_C + i (\Gamma_L - \Gamma_R) G_C^< \right] \tag{2.18}$$

Où les $\Gamma_{L/R}$ sont les taux d'injection venant des zones *gauche* et *droite*, qui ne doivent pas être confondus avec la fonction de vertex dans l'approximation GW.

Cette formule permet de se ramener à une relation formellement proche de celle de Fisher-Lee, mais faisant intervenir une *transmittance généralisée* du fait des corrélations. Elle s'écrit :

$$I = \frac{e}{h} \int d\omega \, (f_L - f_R) \, \mathrm{Tr} \left[\Gamma_L G_C^r \Gamma_R \Lambda G_C^a \right] \tag{2.19}$$

C'est cette formule que nous avons utilisée dans la suite de notre étude. Λ est un *Ansatz* proposé dans la littérature [67, 68] :

$$\Lambda = \left[\Sigma_L^r - \Sigma_L^a + \Sigma_R^r - \Sigma_R^a \right]^{-1} \left[\Sigma_L^r - \Sigma_L^a + \Sigma_R^r - \Sigma_R^a + \Sigma_{\mathrm{corr}}^r - \Sigma_{\mathrm{corr}}^a \right] \tag{2.20}$$

Dans notre cas Σ_{corr} est la self-énergie GW.

Attention, il est important de noter que cette formule n'est valable que dans le cas où les durées de vie sont infinies dans les zones *gauche* et *droite*. Les seuls effets de création et de destruction de quasi-particules sont donc contenus à l'intérieur de la zone *centrale*. Cela implique, que, dans notre approche, la self-énergie GW dynamique et non-hermitique ne doit être introduite que dans la zone *centrale*, les zones *gauche* et *droite* ne pouvant être décrite que par un Hamiltonien, éventuellement renormalisé mais non-dynamique et hermitique.

Dans le cas où les taux d'occupation à l'intérieur de la zone *centrale* sont définis par une distribution de Fermi-Dirac, le calcul des propagateurs est particulièrement simplifié. Ainsi, dans notre cas, la fonction de Green retardée est calculée dans l'espace des fonctions de Wannier, en inversant directement l'équation de Dyson :

$$G_C^r(\omega) = \left[\omega - H_C^0 - \Sigma^r(\omega) \right]^{-1} \tag{2.21}$$

Où H_C^0 est le Hamiltonien Kohn-Sham auquel on a soustrait le terme d'échange et corrélation, $H_C^0 = H_{\mathrm{KS}} - V_{xc}$. La self-énergie retardée totale s'écrivant quant à elle :

$$\Sigma^r = \Sigma_L^r + \Sigma_R^r + \Sigma_{GW}^r \tag{2.22}$$

C'est-à-dire comme la somme des corrélations GW, que nous avons calculées à la section précédente, et des self-énergies des régions *gauche* et *droite*.

En regard d'un calcul DFT + Landauer dans la formulation de Fisher-Lee, nous avons donc simplement besoin d'introduire la projection de la self-énergie GW dans la base locale, dans le calcul des propagateurs G_C^a et G_C^r, et dans l'opérateur Λ. L'implémentation de cette méthode est donc particulièrement facile à partir d'un code basé sur la formule de Fisher-Lee préexistant, en l'occurrence, à partir de WanT.

Nous nous permettons d'ajouter que la nature très locale des MLWF fait que la taille des matrices du Hamiltonien ou de la self-énergie correspond typiquement à une voire deux cellules unité. L'inversion des matrices, et donc la solution de l'équation de Dyson dans le calcul de transport sur la base de fonctions de Wannier est alors très rapide.

Nous avons à ce point défini l'ensemble des éléments de notre méthode : Approximation sur la self-énergie, calcul des corrélations, choix de la base pour le calcul de transport, et formule du courant. Nous montrons maintenant ses résultats sur un système réaliste simple, la chaîne monoatomique d'or.

2.4 Fil d'or monoatomique

Nous avons étudié la conductance intrinsèque d'une chaîne monoatomique d'atomes d'or. Ce système présente à la fois l'avantage d'être un système théoriquement simple à traiter et d'avoir été synthétisé expérimentalement, permettant une comparaison des conductances calculées avec les valeurs expérimentales. De plus, la conductance de la chaîne monoatomique d'or est assez bien décrite en DFT-LDA, ce qui nous permet de partir d'un calcul « standard » décrivant correctement la physique sous-jacente. Nous pourrons ainsi étudier plus en détail l'effet de l'introduction des corrélations électroniques sur la caractéristique de conductance.

L'or, comme d'autres métaux voisins, présente l'étonnante propriété de pouvoir former de longs fils monoatomiques. Cette propriété a été exploitée [69, 44] depuis quelques années pour réaliser ce qui est désormais un système modèle dans le domaine du transport quantique. Bien que les méthodes de synthèse soient diverses, toutes partent d'une configuration où une nano-jonction d'or est étirée jusqu'à rupture. Au cours du processus de déformation, les atomes d'or se réorganisent naturellement en chaînes reliant les deux parties de la nano-jonction. La dernière étape avant la cassure de la jonction correspond souvent à un fil monoatomique étiré reliant deux contacts métalliques.

Dans les expériences que nous considérons par la suite [44], une pointe STM vient percuter une surface d'or. Lors du retour de la pointe dans sa configuration initiale un fil d'or se forme, reliant la pointe et la surface. Plus le recul de la pointe est important, plus ce fil s'amenuise. De plus, la configuration STM permet la mesure simultanée du courant passant au travers de cette jonction pointe-surface. On observe bien que, lors du recul, la conductance montre des passages progressifs par des paliers de conductance, multiples entiers du quantum de conductance. À un certain stade, la pointe STM et la surface ne sont plus reliées que par une chaîne monoatomique, dont la conductance est proche du quantum. Dans le cas de l'or, cette chaîne peut se composer d'une dizaine d'atomes. De plus, les valeurs de conductance d'un tel système sont relativement reproductibles.

Des études théoriques préalables existent [29], et expliquent en particulier les effets du couplage électron-phonon au travers de l'approximation de Born auto-cohérente, sur la caractéristique de conductance. Nous aurons l'occasion de nous comparer avec ces études, ainsi qu'avec les courbes expérimentales en fin de chapitre.

Nous avons étudié la conductance intrinsèque du système, ainsi que le cas où le système est séparé en trois régions différentes, *centrale*, *gauche* et *droite*. La région *centrale* est constituée d'un seul atome d'or, tandis que les deux autres correspondent à deux chaînes d'or semi-infinies. Le choix des deux chaînes d'or semi-infinies comme contacts relève bien sûr d'une grande simplification du problème. Cependant, les valeurs de la conductance sont situées sur un palier proche du quantum de conductance, ce qui laisse espérer que les résistances de contact soient particulièrement faibles au voisinage du niveau de Fermi. De plus, l'idée de considérer une chaîne 1D infinie comme système de base, permet d'avoir une situation initiale (comprendre, avant introduction des corrélations) balistique. L'effet des corrélations sera donc plus facilement mis en exergue par cette configuration, tout écart à la valeur balistique de la conductance étant un effet des corrélations électroniques.

2.4.1 Application de la méthode

Nous récapitulons brièvement les étapes de notre calcul de conductance, résumées dans la figure (2.6).

Notre point de départ est un calcul DFT-LDA « standard » fait dans une base d'ondes planes, avec des pseudo-potentiels *norm conserving* pour une chaîne d'or mono-atomique infinie, en utilisant des conditions aux limites périodiques[9] Nous nous sommes servis du code PWSCF [70] pour effectuer ce calcul DFT-LDA.

La structure Kohn-Sham est calculée à la distance d'équilibre et à la distance considérée dans la référence [29], afin de simuler la structure relaxée, et la structure déformée (les expériences sont faites tandis que la chaîne mono-atomique d'or est extraite de la surface d'or par une pointe STM [44]), c'est-à-dire à 4.72 Bohr et à 5.32 Bohr.

[9]Seuls les électrons $6s$ et $5d$ de l'or sont considérés. Nous prenons une énergie de *cut-off* de $30Ry$ pour les fonctions d'onde et un réseau réciproque de $(8, 1, 1)$ points k, k_x étant la direction de la chaîne.

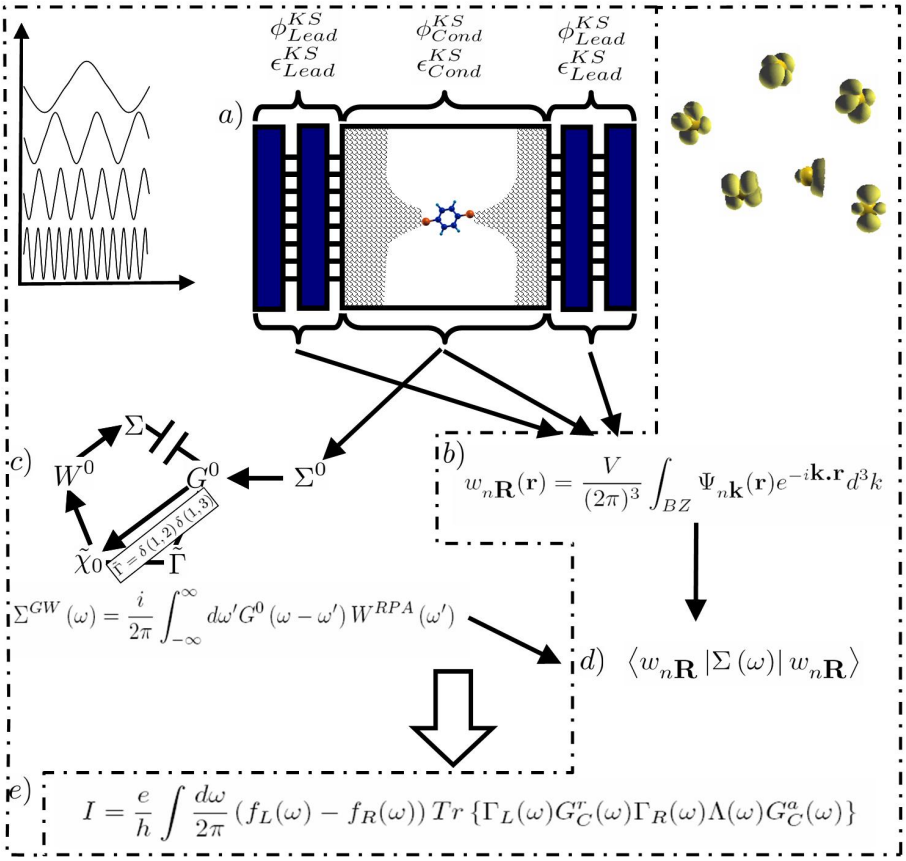


FIG. 2.6 – Récapitulatif de la méthodologie de calcul et d'intégration des corrélations dans le transport quantique. *a*) Calculs DFT-LDA sur une base d'ondes planes des états Kohn-Sham pour les zones *centrale*, *gauche* et *droite*. *b*) Calculs, à partir des états Kohn-Sham respectifs, des fonctions de Wannier des zones *centrale*, *gauche* et *droite*. *c*) Calcul sur une base d'ondes planes de la self-énergie G^0W^0. *d*) Projection de la self-énergie GW sur la base des fonctions de Wannier de la zone *centrale*. *e*) Calcul de transport. Les cadres correspondent aux opérations réalisées sur une base d'ondes planes (à gauche) ou de fonctions de Wannier (à droite).

À partir des états Kohn-Sham, nous obtenons une base orthonormale de fonctions de Wannier localisées [64], que nous utiliserons comme base dans le calcul de transport quantique. Cette transformation est faite en utilisant l'algorithme de Marzari et al. [65] du code WanT.

L'étape suivante est un calcul GW convergé sur une base d'ondes planes de la structure de quasi-particule et des éléments de matrices diagonaux de la self-énergie pour les 6 bandes à proximité du niveau de Fermi, c'est-à-dire aux bandes s et d de l'or[10]

La self-énergie dans l'approximation G^0W^0 à l'équilibre est donnée par l'équation (2.12) :

$$\Sigma_{\mathrm{GW}}(\omega) = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega'\, e^{-i\omega' 0^+} G^0(\omega-\omega')W^0(\omega')$$

Où G^0 est la fonction de Green construite à partir de la structure Kohn-Sham non-interagissante et W^0 est l'interaction coulombienne dynamique écrantée donnée par la polarisabilité RPA $\tilde{\chi}_{\mathrm{RPA}} = \chi^{GW} = -iG^0G^0$.

Étant donné que le calcul de transport requiert un échantillonnage en fréquence très fin, nous avons calculé l'intégrale sur la fréquence de l'équation précédente de trois façons différentes :

- En approximant la dépendance dynamique de l'interaction écrantée $W(\omega')$ par un modèle *plasmon pole* ;
- Par une méthode de déformation de contour ;
- Par une méthode de continuation analytique, c'est-à-dire en calculant l'intégrale et la self-énergie sur l'axe imaginaire, et en procédant par la suite à une continuation analytique sur l'axe réel.

La dernière étape est de procéder au calcul de transport, ce que nous faisons en utilisant une version modifiée du code WanT [62, 28].

Ce calcul de transport requiert la projection de la self-énergie sur la base locale de MLWF, ce que nous pouvons faire à partir des matrices unitaires trouvées précédemment lors de la construction des fonctions de Wannier à partir des états Kohn-Sham. Nous projetons donc la self-énergie et le Hamiltonien Kohn-Sham sur la base de fonctions de Wannier, et procédons au calcul de transport au travers de la formule de Meir & Wingreen.

2.4.2 Effets de renormalisation sur la structure de bandes

Dans la figure (2.7), nous comparons la structure de bandes Kohn-Sham DFT-LDA, et la structure de quasi-particule GW pour la géométrie relaxée.

Les points représentent les niveaux DFT-LDA d'après le calcul en ondes planes. On voit que la diagonalisation du Hamiltonien dans la base MLWF (lignes pleines) reproduit fidèlement les résultats en ondes planes. Les carrés, triangles et diamants représentent les structures de quasi-particules GW, calculées respectivement au travers du modèle *plamon pole*, de la déformation de contour et de la méthode de continuation analytique.

On voit qu'il existe une grande différence entre la structure de bandes Kohn-Sham et celle donnée par l'approximation GW. Peu de différences sont en revanche trouvées entre les méthodes GW. Les corrections GW ont globalement pour effet d'abaisser les états d sous le niveau de Fermi, et aussi de réduire la largeur de la bande s. Si l'effet sur les états d se retrouve dans le calcul sur la structure déformée (non représenté ici), la réduction de la largeur de la bande s n'est cette fois pas aussi importante.

Cette renormalisation des niveaux Kohn-Sham va, bien entendu, conduire à une modification de la conductance.

2.4.3 Effets de renormalisation sur la conductance

Dans la figure (2.8), nous montrons les profils de conductance calculés en fonction de ces niveaux renormalisés. Nous avons aussi indiqué la fonction spectrale de la chaîne d'or dans le cas de la géométrie étirée, utilisant ou non les corrections GW. Nous ne montrons donc, pour le

[10] Nous avons utilisé respectivement 150 et 100 bandes pour faire converger W et Σ, 2503 ondes planes ont été utilisées pour représenter les fonctions d'onde et la partie d'échange Σ_x, tandis que la dimension de Σ_c et W dans l'espace réciproque était de 49. Les intégrations sur l'axe imaginaire ont été calculées par une quadrature de Gauss utilisant 30 noeuds. Dans la continuation analytique, nous avons utilisé un approximant de Padé sur 12 noeuds. Le tout à partir d'une version modifiée du code ABINIT.

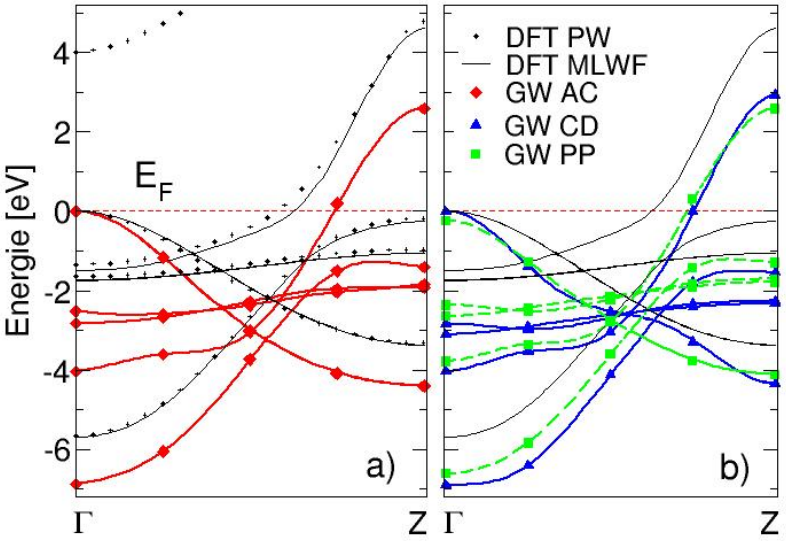


FIG. 2.7 – *a*) et *b*) : Structure de bandes Kohn-Sham DFT-LDA comparée à la structure *GW* : pointillés noirs : DFT-LDA sur base d'ondes planes ; lignes : DFT-LDA sur base MLWF ; carrés, triangles et diamants se réfèrent respectivement au calcul *GW* dans le cadre d'un modèle *plasmon pole*, déformation de contour, et continuation analytique. L'énergie de Fermi est prise égale à zéro.

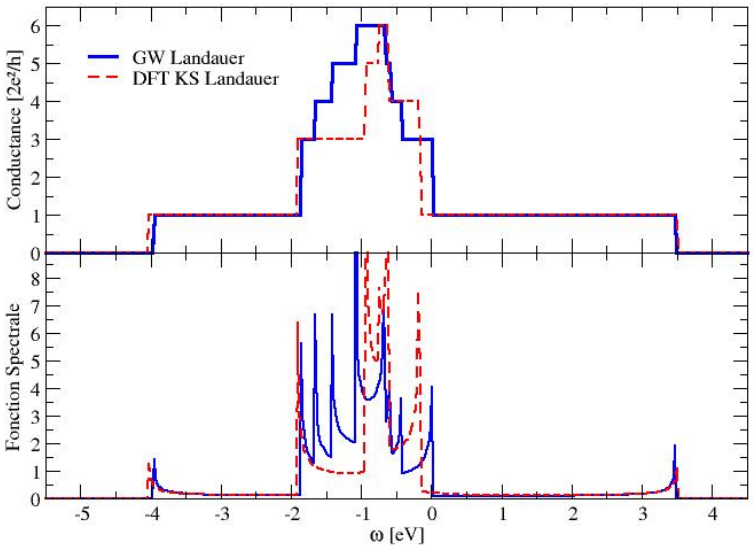


FIG. 2.8 – Conductance (en haut) et fonction spectrale (en bas) pour la configuration étirée. L'énergie de Fermi correspond au zéro. Ligne en pointillés : résultat Landauer utilisant la structure Kohn-Sham ; ligne continue : résultat Landauer en utilisant uniquement la renormalisation des énergies *GW*.

moment, que l'effet de la renormalisation des énergies Kohn-Sham, et nous n'utilisons pas une self-énergie GW complète, ce qui revient simplement à changer les valeurs propres Kohn-Sham ϵ_{KS} en énergies GW : ϵ_{QP}.

Il est important de noter que, dans le calcul de la conductance, la renormalisation des énergies est introduite partout dans le système, c'est-à-dire aussi bien dans la zone *centrale* que dans les zones *gauche* et *droite*.

Tout d'abord, le fait de renormaliser les niveaux partout dans le système n'est pas en désaccord avec le fait que les corrélations doivent seulement être introduites dans la partie *centrale*. En effet, la formule de Meir & Wingreen définit le courant au travers de la différence des flux entrant et sortant de la zone *centrale*, ce qui implique qu'il n'y a pas de destruction ou de création de particules ailleurs dans le système (et que le courant macroscopique est bien celui traversant la jonction). L'effet de la renormalisation des énergies ne modifie pas ce point, puisque, comme on peut le voir en examinant la fonction spectrale donnée dans la figure (2.8), les quasi-particules ont toujours une durée de vie infinie partout dans le système (leur fonction spectrale est donc toujours représentée par une fonction de Dirac).

Au contraire, cette renormalisation des niveaux partout dans le système est **essentielle**. Imaginons ainsi le cas où la structure électronique de la zone *centrale* soit renormalisée à la différence des structures électroniques des zones *gauche* et *droite*. Du fait de cette différence dans l'alignement des niveaux, on introduirait une résistance de contact fictive à l'entrée de la zone *centrale*. On quitterait alors le cas d'un système balistique, en dépit du fait que le système soit chimiquement parfaitement homogène et que la durée de vie de ses quasi-particules soit infinie, ce qui n'a pas de sens.

Dans le cas d'une simple renormalisation des énergies, la conductance peut se calculer dans un formalisme de Landauer au travers d'une formule de Fisher-Lee classique (en remplaçant les énergies Kohn-Sham par les énergie GW).

On remarque, tout d'abord, que la conductance du fil d'or infini reste la même au niveau de Fermi dans les deux cas, c'est-à-dire égale au quantum de conductance $2e^2/h$. De même, du fait de la nature balistique du système, toutes les valeurs de conductance sont des multiples entiers du quantum de conductance.

Cependant, le profil général de la conductance est largement modifié par l'introduction des corrections GW, en particulier dans la zone comprise entre l'énergie de Fermi et $-1eV$, zone des états d, que la structure de bandes GW modifiait grandement.

Ceci est caractéristique du premier type d'effet des interactions électron-électron : la redistribution des canaux en énergie. Cet effet implique des changements dans les valeurs de la conductance particulièrement importants. Si l'on se place, par exemple, à $E_F - 0.4eV$, l'effet de la renormalisation sera purement et simplement d'enlever un canal de conductance disponible, et de faire passer la conductance de 4 à 3 quanta de conductance. Les conséquences du fait que les canaux deviennent plus ou moins étroits en énergie sont donc drastiques, y compris dans le cas où la physique de base du système est déjà bien décrite par la DFT.

On peut donc espérer que dans des régimes où le couplage entre la zone *centrale* et les zones *gauche* et *droite* est bien plus faible, l'effet de la renormalisation des niveaux puisse modifier de plusieurs ordres de grandeur la caractéristique de conductance, et ainsi corriger l'erreur importante de la DFT dans la prédiction de la conductance de ces systèmes.

2.4.4 Effets dynamiques

Nous étudions maintenant l'effet de la self-énergie GW complète, c'est-à-dire incluant la dépendance dynamique ainsi que la partie non-hermitique.

Dans la figure (2.9), nous comparons les parties réelles et imaginaires de la self-énergie et la fonction spectrale $A = i(G^r - G^a)$ pour un point k proche de l'énergie de Fermi, pour les différentes méthodes de calcul de la self-énergie GW.

Tout d'abord, si le modèle *plasmon pole* menait aux bonnes renormalisations des énergies, il ne donne pas accès à la partie imaginaire de la self-énergie, ce qui invalide son usage dans la suite.

De plus, nous remarquons que la méthode de continuation analytique semble adoucir le spectre plus riche en structures calculé en déformation de contour. Bien que plus légère sur le plan calculatoire, la continuation analytique doit être considérée comme moins précise que la déformation

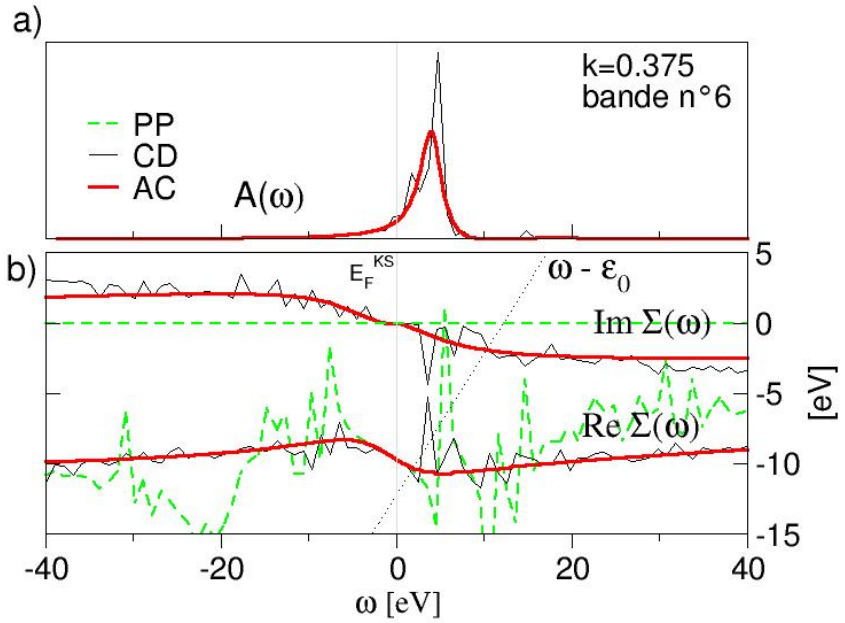


FIG. 2.9 – *a*) Fonction spectrale et *b*) parties réelle et imaginaire de la self-énergie GW, pour des calculs en modèle *plamon pole* (tirets), déformation de contour (ligne fine), et continuation analytique (épaisse). La droite en pointillés est $\omega - \epsilon^{KS} + \langle V_{xc} \rangle$ dont les intersections avec la partie réelle de la self-énergie donnent les pics de quasi-particule des fonctions spectrales. L'énergie de Fermi Kohn-Sham correspond au zéro de la courbe.

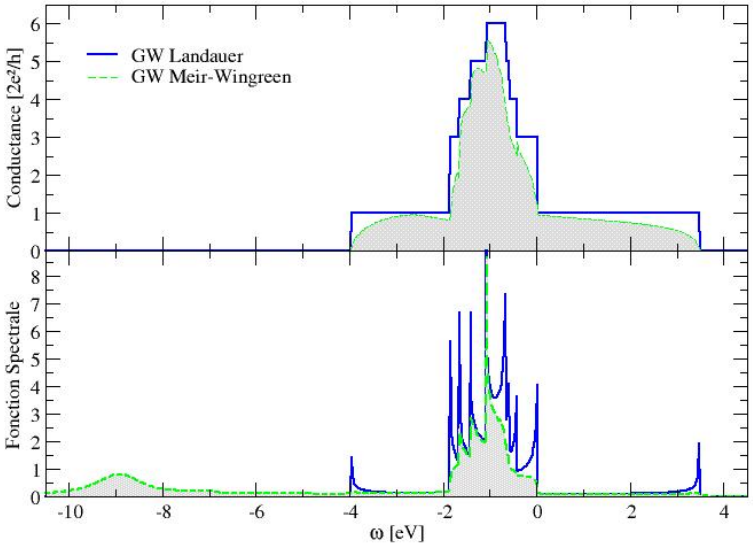


FIG. 2.10 – Conductance (en haut) et fonction spectrale (en bas) pour la configuration étirée. L'énergie de Fermi correspond au zéro. Ligne pleine : résultat en Landauer en utilisant uniquement la renormalisation des énergies GW ; ligne en tirets : résultat par la formule de Meir-Wingreen utilisant la self-énergie GW complète dans la zone *centrale*, et la renormalisation dans les zones *gauche* et *droite* ;

de contour, en particulier sur la partie imaginaire, et c'est bien cette dernière qui s'approche le plus de la self-énergie exacte. Nous voyons ainsi que de nombreuses structures sont absentes dans le cas de la continuation analytique.

Néanmoins, la dépendance en fréquence, ainsi que l'enveloppe et la position des structures principales, qu'elles correspondent aux pics satellites ou de quasi-particule, sont décrites par les deux méthodes. Dans l'idée de donner une description des effets de la diffusion électron-électron, les deux descriptions peuvent donc être utilisées, au moins pour expliquer les structures principales dans la fonction spectrale.

Nous avons ainsi jugé que la continuation analytique représentait ainsi le meilleur compromis en termes de lourdeur calculatoire et de précision, et nous l'utiliserons par la suite en vue d'introduire la self-énergie GW, $\Sigma_{GW}(\omega)$, dans le calcul de conductance.

L'introduction de cette grandeur dans le calcul de transport nécessite l'usage de la formule de Meir & Wingreen. Nous comparons les résultats ainsi obtenus à ceux du cas renormalisé précédent dans la figure (2.10).

La ligne en tirets dans la figure (2.10) représente le résultat obtenu dans le système tripartionné, où la self-énergie complète est introduite dans une zone *centrale* d'un atome couplée à deux zones *gauche* et *droite* aux structures électroniques simplement renormalisées avec $\epsilon_{KS} \rightarrow \epsilon_{QP}$. Les zones *gauche* et *droite* restent ainsi complètement balistiques, et les énergies de quasi-particule sont alignées dans tout le système. Cela nous permet de véritablement observer les effets non-cohérents seuls, sans introduire de résistances de contact dans le système. La différence entre les courbes en lignes pleine et en tirets de la figure (2.10) représente alors réellement l'apparition de résistance consécutivement aux effets de la diffusion électron-électron dans le conducteur.

En regard des cas précédents, la conductance dans cette situation est toujours inférieure ou égale au cas renormalisé, et n'est plus un multiple entier du quantum de conductance, dès lors que l'on s'éloigne du niveau de Fermi -où la durée de vie des quasi-particules reste infinie.

La fonction spectrale apparaît, quant à elle, comme une collection de pics étalés, dont la

largeur d'étalement est associée directement au temps de vie des états de quasi-particule. Le poids spectral qui est ainsi réparti sur une plus grande distance, a pour conséquence un abaissement de la conductance. Ce temps de vie électronique est d'autant plus faible que l'on s'écarte du niveau de Fermi, et le profil de conductance quitte alors son comportement en forme de marches. Cet effet semble augmenter avec $\omega - E_{\mathrm{F}}$ mais pas selon un comportement de liquide de Fermi comme cela est souvent observé dans les résultats GW des systèmes 3D.

Nous observons alors le deuxième effet consécutif à l'introduction des corrélations électroniques, celui de la durée de vie finie des quasi-particules. À la différence de la renormalisation des énergies, la durée de vie finie entraîne **l'apparition directe d'une résistance supplémentaire**, et ce, à toutes les énergies différentes du niveau de Fermi. L'électron dans ce système quitte alors le régime balistique, puisque, en dépit de l'alignement parfait entre les niveaux, le poids spectral associé à chaque niveau est réduit dans le canal de conductance. Dans une vision en règle d'or de Fermi, on pourrait donc dire que les matrices de saut restent essentiellement constantes mais que la densité d'états est réduite.

Cependant, si le poids spectral d'un état Kohn-Sham était juste redistribué sur une largeur de $1/2\tau_{QP}$, la conductance devrait certes baisser par endroits, mais l'intégrale de la conductance sur l'ensemble des énergies devrait être approximativement inchangée en regard du cas balistique (en fait strictement inchangée nonobstant les bords de bandes où les zones *gauche* et *droite* ne présentent pas de pics étalés en regard des singularités de Van Hove). Ceci n'est manifestement pas le cas.

On pourrait arguer que cette perte de particules est en partie due à la non-conservativité de l'approximation G^0W^0, mais cet effet n'est, en fait, que marginal. L'explication de cette perte nette de canaux de conduction se trouve dans la fonction spectrale, où l'on observe que le poids spectral des pics de quasi-particule à proximité du niveau de Fermi n'est pas seulement réparti sur une zone de $1/2\tau_{QP}$, mais aussi dans la zone dite de pics satellites située à 8-9eV sous l'énergie de Fermi. Cette zone, très distante énergétiquement parlant, correspond aux excitations collectives du système, telles que les plasmons, et ne peut être décrite qu'en faisant intervenir le caractère dynamique de la self-énergie. La perte de poids spectral sur la bande s semble indiquer que ces excitations collectives sont composées en grande partie des électrons s.

Du fait de sa distance avec l'énergie de Fermi, cette zone reste non sondée par les électrons incidents des zones *gauche* et *droite*. Cependant, la présence de niveaux indique que des canaux sont disponibles à cette énergie. En effet, si nous calculons la conductance intrinsèque du système formé par un atome où est projetée la self-énergie complète (Fig. (2.11)), on voit bien que celle-ci se compose de nouveaux canaux à l'énergie des pics satellites formés de la part transférée des pics de quasi-particule.

La caractéristique dite « intrinsèque » donnée par la self-énergie GW, correspond à la conductance d'un système périodique où la self-énergie GW aurait été introduite partout. Ce résultat n'est pas donné par la formule de Meir & Wingreen et ne correspond pas à une conductance macroscopique puisqu'il ne contient aucun contact. Cette figure est donc purement qualitative, et se veut indicative du type de processus que l'on pourrait observer si l'on disposait dans les contacts et les *fils* de canaux de conduction en regard des satellites. Une fois considérées ces réserves, la caractéristique de conductance d'une telle structure laisse entrevoir la possibilité d'une conductance au travers des excitations collectives du gaz d'électrons. À l'image de la fonction spectrale, la caractéristique de conductance possède donc des pics satellites.

On remarque aussi par la même occasion que les résistances de contact résiduelles en bord de bandes, dues à la différence dans l'enveloppe des pics, sont complètement supprimées.

Étant donné que les interactions électron-électron sont un processus élastique, ces satellites sont nécessaires pour contrebalancer les pertes qui surviennent aux énergies proches de l'énergie de Fermi, et sont donc importants pour le transport.

L'interaction électron-électron agit ainsi de façon à redistribuer les canaux de conduction à différentes énergies plutôt que de détruire le profil de conductance comme dans le cas des diffusions électron-phonon, où l'impulsion des électrons est perdue au profit des degrés de liberté ioniques. La résistance sommée sur l'ensemble des fréquences apparaît donc quand le système ne sonde pas les nouveaux canaux de conductions ouverts à une énergie très distante du niveau de Fermi.

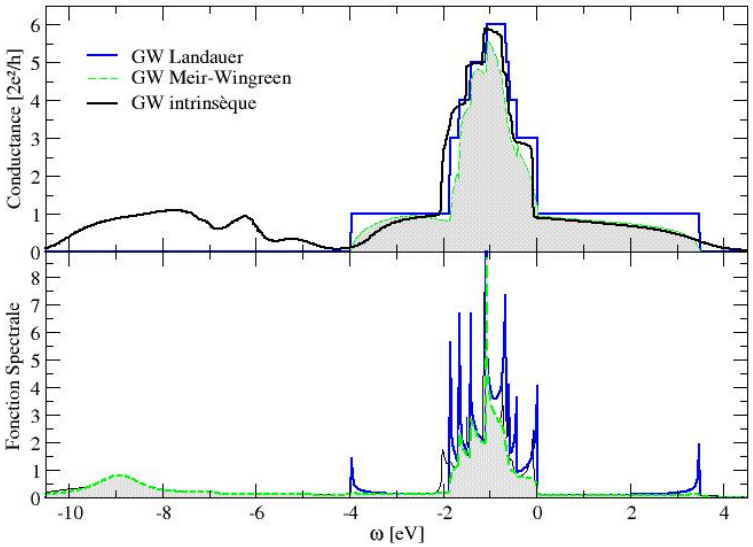


FIG. 2.11 – Conductance (en haut) et fonction spectrale (en bas) pour la configuration étirée. L'énergie de Fermi correspond au zéro. Ligne pleine : résultat en Landauer en utilisant uniquement la renormalisation des énergies *GW* ; ligne en tirets : résultat par la formule de Meir-Wingreen utilisant la self-énergie *GW* complète dans la zone *centrale*, et la renormalisation dans les zones *gauche* et *droite* ; ligne pleine épaisse : comportements intrinsèques donnés par la self-énergie *GW*.

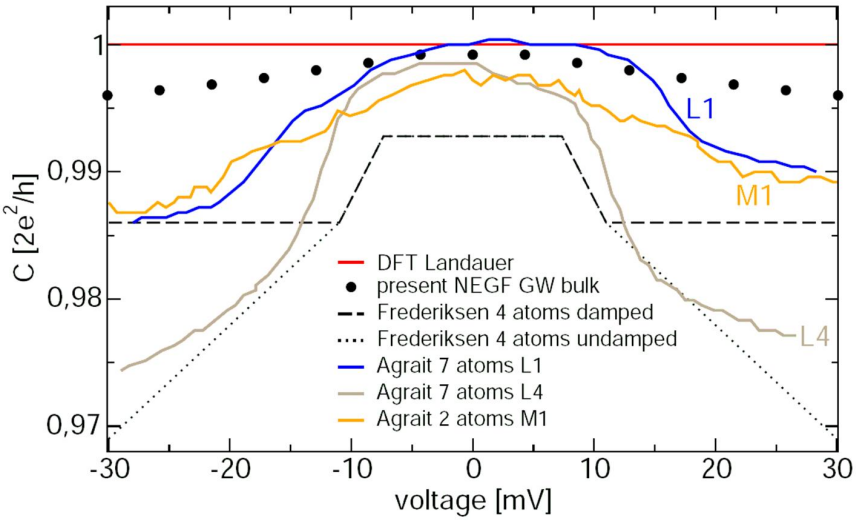


FIG. 2.12 – Conductance différentielle en fonction de la tension appliquée. Ligne pleine fine : Résultat DFT ; Points : Présent calcul pour la géométrie étirée (distance interatomique 5.35 Bohr) ; Tirets et pointillés : Calculs prenant en compte les interactions électron-phonon d'après [29], à la même distance interatomique. Cas thermalisés et non thermalisés ; Lignes pleines épaisses : Résultats expérimentaux d'après [44], correspondant à des chaînes de 2 et 7 atomes à différentes contraintes appliquées.

2.4.5 Comparaison avec l'expérience

Nous avons finalement intégré le résultat de la conductance du système pourvu de la self-énergie GW dynamique et non-hermitique. Cette intégration nous a permis d'obtenir la courbe de conductance différentielle du système corrélé en fonction du voltage appliqué. Nous comparons ici ce résultat aux résultats expérimentaux d'Agrait et al. [44] ainsi qu'au calcul des effets électron-phonon dans le cadre de l'approximation de Born auto-cohérente, réalisé par Frederiksen et al. [29] à exactement la même distance interatomique de 5.35 Bohr.

Comme dans ce travail, nous postulons qu'à très faible différence de potentiel, entre $\pm\ 30mV$, le système reste à l'équilibre. Le résultat GW est montré dans la figure (2.12) (points).

Les résultats expérimentaux pour différentes chaînes d'or d'Agrait *et al.* montrent une conductance proche du quantum de conductance, avec deux tendances principales : la conductance différentielle diminue lentement en s'éloignant de l'énergie de Fermi, tandis que certains échantillons possèdent une marche dans leur caractéristique aux alentours de $\pm 15mV$.

Le résultat DFT + Landauer est une droite de conductance strictement égale à $2e^2/h$ quelle que soit l'énergie considérée. La conductance calculée à partir des énergies renormalisées (non reportée ici) donne exactement le même résultat.

Les résultats de Frederiksen et al. expliquent la marche dans la conductance apparaissant à $\sim 15mV$ par un processus phononique. De même, les auteurs envisagent la possibilité de phonons non thermalisés, expliquant la baisse de la conductance au-delà de la marche. Leur approche ne permet cependant pas d'expliquer la diminution progressive de la conductance avant $\sim 15mV$.

La chute progressive de conductance, observée dans notre calcul de la conductance du système corrélé, se compare, pour sa part, particulièrement bien jusqu'à cette marche. Les mécanismes de diffusion électron-électron semblent donc une explication vraisemblable de la chute de conductance à très basse tension. La correspondance quantitative entre le résultat calculé et les expériences est probablement fortuite car l'approximation GW ne permet pas une telle précision, mais la tendance générale est sans aucun doute bien comprise, grâce à l'introduction de la partie imaginaire des énergies de quasi-particules, et donc de la durée de vie finie des électrons.

Nos résultats permettent ainsi de compléter ceux de Frederiksen et al., en proposant un deuxième mécanisme de réduction de la conductance différentielle, en sus du mécanisme phononique, afin d'expliquer les valeurs expérimentales de la conductance de la chaîne mono-atomique

d'or.

2.5 Conclusion

En conclusion, nous avons, dans ce chapitre, développé une méthode générale et systématique d'implémentation des effets des corrélations électroniques dans le transport quantique.

Cette méthode est basée sur le calcul de la self-énergie dans l'approximation G^0W^0 à l'équilibre dans une base d'ondes planes permettant une convergence systématique sur G, W et Σ. La self-énergie est ensuite projetée sur une base de fonctions de Wannier ultra-localisées, définies par une procédure systématique à partir des états Kohn-Sham. L'effet des interactions sur la conductance est enfin calculé au travers d'une formule empruntée à la théorie des fonctions de Green hors équilibre, la formule de Meir & Wingreen. Notre méthode est aisée à implémenter en partant des codes existants, qu'ils soient GW ou de transport quantique dans le formalisme de Landauer.

En plus du développement méthodologique, nous avons appliqué notre procédure au cas d'un système réaliste, la chaîne monoatomique d'or, et examiné en détail les effets introduits au travers de la structure de quasi-particules. Nous avons ainsi vu que la renormalisation des énergies Kohn-Sham avait pour effet d'ouvrir ou fermer des canaux de conduction à des énergies données, conséquence des changements dans la structure de bandes. Le profil de conductance du système en était considérablement modifié.

Ces effets, bien que ne changeant pas la conductance différentielle de la chaîne d'or au niveau de Fermi, sont une hypothèse très vraisemblable pour expliquer les différences importantes dans la conductance au niveau de Fermi des jonctions moléculaires. Une application de notre méthode à ce cas est d'ailleurs en cours dans le groupe.

De plus nous avons examiné l'effet de l'introduction de la self-énergie GW complète, c'est-à-dire non-hermitique et dynamique. Nous avons vu que la conséquence est l'apparition de mécanismes nouveaux de résistance, à toutes les énergies distinctes du niveau de Fermi. Ces mécanismes représentent vraiment l'effet des diffusions électron-électron dans la conductance du système. Après analyse des fonctions spectrales, nous avons vu que cette résistance supplémentaire apparaît quand du poids spectral est transféré des régions de pics de quasi-particule à des zones plus lointaines en énergie, propres aux excitations collectives. De nouveaux canaux de conduction s'ouvrent donc à une énergie très distante du niveau de Fermi, que le système n'est pas forcément capable de sonder.

Finalement, nous avons analysé la conductance différentielle calculée par notre méthode, et l'avons comparée aux conductances expérimentales et théoriques (analysant le couplage électron-phonon). Cette comparaison est particulièrement favorable, et permet d'expliquer une partie de la caractéristique de conductance expérimentale, à savoir sa décrue progressive à partir du niveau de Fermi. Notre méthode nous permet d'interpréter cette décrue comme étant due au temps de vie fini des quasi-particules dans le système, consécutif à la diffusion électron-électron.

Le principal problème de notre méthode réside actuellement dans la lourdeur calculatoire du calcul de la self-énergie GW. Si une intégration systématique des corrections GW sur les énergies du système paraît envisageable, tenir compte de la dépendance dynamique et de la partie non-hermitique sur un système réel plus complexe que la chaîne monoatomique d'or paraît encore difficile. La dépendance dynamique de la self-énergie demande, en effet, d'être calculée en de très nombreuses fréquences à proximité du niveau de Fermi, ralentissant d'autant des procédures déjà plus lourdes que le modèle *plasmon pole*. Une intégration systématique de notre méthode dans le calcul de systèmes plus complexes se trouve donc freinée par le calcul GW. Une solution envisageable à ce problème serait le développement d'une méthode GW en espace réel, qui permet d'éviter certains écueils calculatoires. À l'heure actuelle, ces méthodes semblent toutefois encore trop peu précises pour permettre la détermination précise d'une grandeur aussi sensible que la conductance.

Chapitre 3

Méthode des canaux effectifs et formule de Fisher-Lee généralisée

3.1 Introduction

Ce chapitre détaille les principes et l'implémentation d'une nouvelle méthode, développée lors de ce travail de thèse, permettant de calculer les effets de résistances de contact, soit les termes de self-énergies $\Sigma_{L/R}$ et les taux d'injection $\Gamma_{L/R}$ des formules détaillées au chapitre 1.3.3. Une application de cette méthode dans le cas d'un problème physique, à savoir les nano-rubans de graphène, sera développée au chapitre 4.4.

Cette méthode, que nous désignerons sous le nom de « méthode des canaux effectifs », est un traitement en principe exact des effets des contacts, basé sur la connaissance préalable du Hamiltonien total du système dans une base locale orthonormée. Elle se distingue des schémas traditionnels par un calcul direct des canaux de Landauer à partir du Hamiltonien du système. Ce point, adjoint à une nouvelle formule de la conductance dérivée lors de ce travail, appelée formule de Fisher-Lee généralisée, permet de restaurer la vraie dimensionnalité du problème de transport, à savoir un problème à une dimension, et de traiter l'intégralité des phénomènes de transport non-balistiques en jeu dans les *fils*.

La vision de Landauer d'un problème de transport dans une nano-jonction [fig. (3.1), *a*)] fait, en effet, intervenir 5 zones distinctes. La zone *conducteur* est ainsi immédiatement entourée de *fils*, tout d'abord non balistiques, car contenant les effets de résistance de contact. À une distance suffisamment grande du dispositif nanométrique, ces mêmes *fils* deviennent balistiques.

Les schémas « standard » tri-partitionnés de *molécule étendue*, décrits au chapitre 1.3.4, visent à inclure l'ensemble des phénomènes non-balistiques dans une zone *centrale* [fig. (3.1), *b*)], définissant ainsi le courant à partir de la variation du nombre de particules dans cette zone. Ces schémas s'éloignent alors, non seulement, de cette vision en termes de canaux de Landauer, mais, ce faisant, introduisent deux nouveaux écueils (fig. (3.1)).

Tout d'abord, ils augmentent arbitrairement la dimensionnalité du problème de transport, en définissant un nombre de canaux arrivant sur la zone *centrale* beaucoup plus important que le nombre de canaux de Landauer. Une conséquence évidente en est l'augmentation du coût calculatoire du calcul de transport, souvent basé sur l'inversion du Hamiltonien de la zone centrale. Un autre corollaire, plus physique, est la difficulté d'analyse de la conductance dans une telle situation. À titre d'exemple, si l'on est intéressé par l'effet de la géométrie du contact gauche d'une jonction moléculaire, celui-ci sera contenu dans la fonction de Green de la zone *centrale* $G_C(z)$ au même titre que les effets du contact droit et que ceux des états localisés de la molécule. Distinguer les effets d'interférences, de la modification de la densité d'états, du dopage ou de la qualité du couplage en fonction de la géométrie revêt alors un caractère particulièrement lourd et complexe.

L'autre problème inhérent à ces méthodes est l'obligation de considérer comme balistiques les zones aux frontières : la conséquence directe de ce postulat est le fait que tous les aspects du transport dans les *fils* non-balistiques traités par le formalisme de Landauer sont supposés inclus dans la zone *centrale*. La question est alors de savoir sur quelle distance s'exercent les

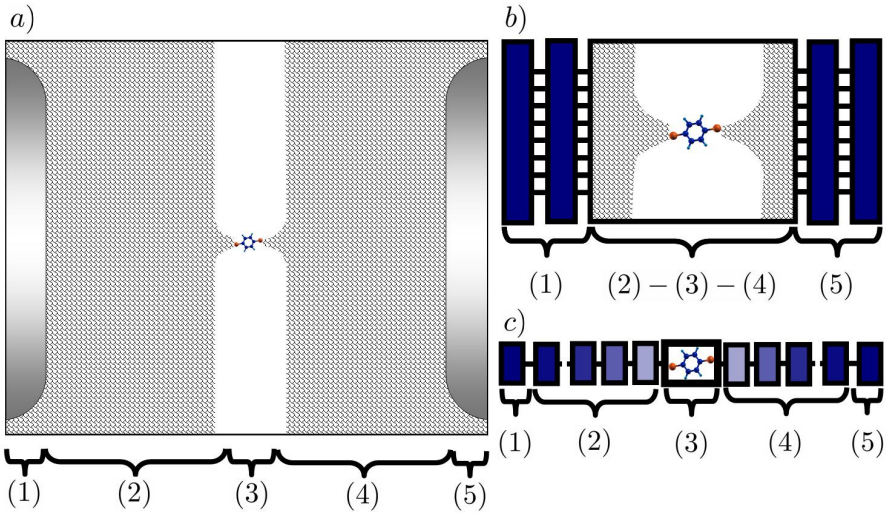


FIG. 3.1 – La modélisation du problème de transport réel *a*) dans le formalisme de Landauer, fait intervenir 5 zones : Deux *fils* balistiques (1) et (5), correspondant aux contacts métalliques, deux fils non balistiques (2) et (4) où s'exercent les effets de résistance de contact, et la zone *conducteur* (3). Les approches « standard » *b*) définissent une *Molécule étendue* contenant l'ensemble de la résistance de contact, soit les zones (2) - (3) - (4), tandis que ses frontières, débordant largement celles de la simple molécule, sont considérées comme balistiques. Ces approches contrastent avec l'idée initiale de Landauer *c*). Dans celle-ci, le nombre de canaux est défini aux frontières de la molécule, tandis que les zones (2) et (4) sont décrites dans des *fils* d'une longueur arbitraire.

mécanismes de résistance de contact, et quelle doit alors être la taille de cette zone *centrale* permettant d'intégrer les *fils* non-balistiques sans les tronquer. Cette taille, et l'erreur consécutive à la troncature des *fils*, sont difficiles à définir *a priori*, variant fortement d'un système à l'autre. Certaines études systématiques [71] ont par exemple permis de démontrer que cette erreur était forte pour des nanojonctions comportant des contacts en or, tandis qu'elle tendait à être négligeable avec des contacts d'aluminium. Toutefois, il faut garder à l'esprit que, même si l'augmentation systématique de la taille de la zone *centrale* doit permettre une étude de la convergence sur la valeur de la conductance, cette convergence est bien moins évidente à déterminer que dans le cas de l'énergie totale, ou des énergies Kohn-Sham. En effet, la conductance contient une information plus importante que la densité d'états, et les effets d'interférences quantiques peuvent tour à tour réduire ou augmenter la conductance, rendant l'interprétation plus ardue. Un exemple manifeste de ces effets d'interférences quantiques, et de leur importance dans le transport dans les nanostructures, sera donné au chapitre 4.4.

On comprend ainsi que, s'il existe des méthodes systématiques et performantes pour calculer la structure électronique des contacts, une intégration exacte de leurs effets sur le calcul de la conductance est encore manquante à l'heure actuelle. Nous nous proposons ici de développer un nouveau schéma général, capable de traiter ce problème dans les nanojonctions. Ce schéma exploite la notion de canaux effectifs de conduction.

Dans ce chapitre, nous commencerons par préciser la notion de canaux de Landauer effectifs dans le cas d'un dispositif nanométrique. Nous expliquerons par la suite comment calculer directement ces canaux effectifs, à savoir au travers de la méthode de la récursion matricielle. Une fois ces canaux extraits, nous verrons que la formule de la conductance d'un tel système peut se réécrire afin de tenir compte des spécificités de la récursion matricielle. Cela permettra d'obtenir une expression analytique très simple de la conductance, résultant en un sens physique plus évident ainsi qu'une demande en termes de temps de calcul très fortement réduite. Nous finirons ce chapitre par une rapide description de l'implémentation pratique de notre méthode.

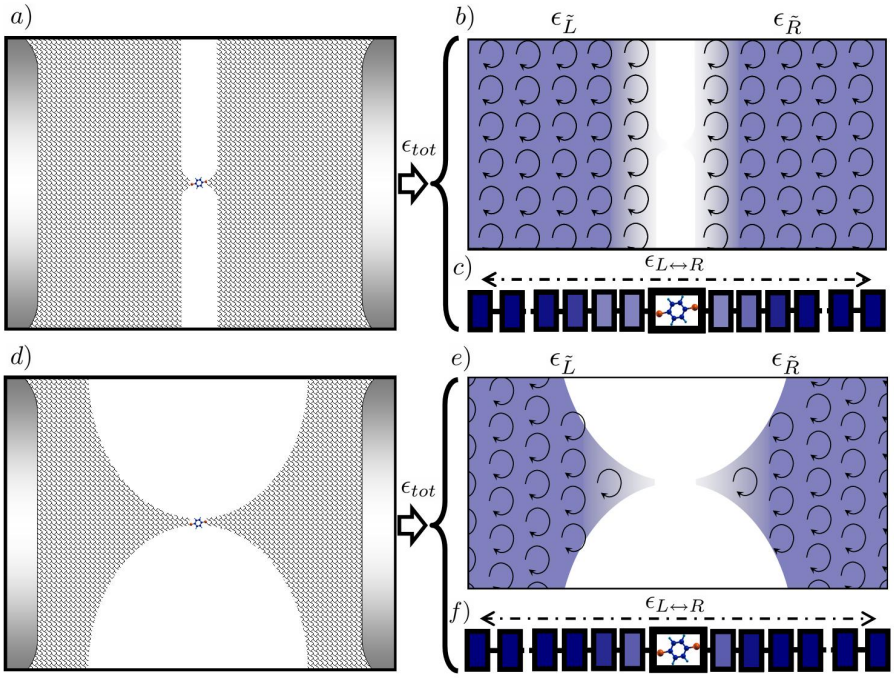


FIG. 3.2 – Illustration de la notion de canaux de Landauer. Les problèmes de transport a) et d), bien que très différents, possèdent la même dimensionnalité dans leur traitement en termes de canaux de Landauer. Bien que leur espace de Hilbert total ϵ_{tot} soit de taille différente, celui-ci peut se diviser en trois sous-espaces orthogonaux $\epsilon_{tot} = \epsilon_{L\leftrightarrow R} \oplus \epsilon_{\tilde{L}} \oplus \epsilon_{\tilde{R}}$, ces deux derniers (panneaux b) et e)) comprenant les états restant confinés à droite et à gauche de la jonction, tandis que le premier (panneaux c) et f)) contient les états participant au transport. Le nombre de ceux-ci est fixé par le taille de la zone moléculaire, et est identique dans les deux cas a) et d).

3.2 Canaux de Landauer généralisés

3.2.1 Précisions sur la notion de canaux de Landauer

L'approche de Landauer s'attache à décrire la transmittance d'un dispositif en termes de *fils effectifs*, les canaux, composés uniquement des états couplés à la partie *conducteur* du dispositif. Par couplés, nous entendons le fait qu'un paquet d'onde placé sur un de ces états à un temps t sera capable d'atteindre l'autre côté de la jonction par action de l'opérateur d'évolution aux temps longs. Cela revient à dire que, par N applications successives du Hamiltonien, un état de la partie gauche, s'il est couplé, acquerra inéluctablement un recouvrement non-nul avec un état de la partie droite de la nano-jonction pour $N \to \infty$.

Dans le cas d'un problème de transport au travers d'une nano-jonction, le nombre de ces états couplés est fini, et fixé par la taille de la partie *conducteur* du dispositif, comme illustré dans la figure (3.2).

On peut donc partager l'espace de Hilbert total du système ϵ_{tot} en trois sous-espaces orthogonaux $\epsilon_{tot} = \epsilon_{L\leftrightarrow R} \oplus \epsilon_{\tilde{L}} \oplus \epsilon_{\tilde{R}}$ où $\epsilon_{L\leftrightarrow R}$, représente le sous-espace contenant les états pouvant traverser la jonction, tandis que $\epsilon_{\tilde{L}}$ et $\epsilon_{\tilde{R}}$ sont les états restant cloisonnés dans les parties L ou R du dispositif sans possibilité de traverser la jonction (fig. (3.2)).

Si la complexité du problème de structure électronique croît en même temps que la dimension de ϵ_{tot}, le problème de transport ne se pose par définition que sur les états appartenant $\epsilon_{L\leftrightarrow R}$, le nombre de ces états étant uniquement fixé par les caractéristiques de la nano-jonction et non des contacts.

Il en résulte immédiatement que, si l'on est capable -du moins en principe- de se placer uniquement dans ce sous-espace $\epsilon_{L\leftrightarrow R}$, on pourra décrire l'intégralité des propriétés de transport en ne considérant qu'un nombre très faible des états de ϵ_{tot}, le tout sans être contraint à la

moindre approximation.

On peut, à ce stade, remarquer l'ambivalence du calcul de la conductance, calcul extrêmement sensible à la structure électronique d'un système, mais dépendant en fin de compte d'un très faible nombre d'états de celui-ci.

Le but du travail présenté plus bas est de restaurer cette dimensionnalité naturelle du transport dans le formalisme de Landauer et donc de se placer dans le sous-espace des états participant au transport plutôt que dans l'espace de Hilbert complet.

3.2.2 Canaux effectifs

Déterminer les canaux exacts de Landauer peut être toutefois une tâche difficile, demandant par exemple de calculer les états propres de diffusion. Il est, en revanche, souvent aisé dans le cas du transport dans des nanostructures, de définir une zone du dispositif par laquelle l'intégralité du courant sera dans l'obligation de passer. Ce sera à titre d'exemple une constriction d'une dimension de quelques atomes dans une *Breakjunction*, une seule orbitale dans le cas d'un microscope à effet tunnel, ou une zone plus vaste, comme l'ensemble d'une molécule, dans le cas d'une nano-jonction moléculaire.

Une condition alors nécessaire sur les états constituant $\epsilon_{L\leftrightarrow R}$ est qu'ils doivent forcément être couplés à au moins un des états constituant cette zone, faute de pouvoir traverser la jonction, par action de l'opérateur d'évolution. Un calcul de l'ensemble des états couplés à la zone permettra donc de définir $\tilde{\epsilon}_{L\leftrightarrow R}$, tel que $\epsilon_{L\leftrightarrow R} \subseteq \tilde{\epsilon}_{L\leftrightarrow R}$.

Ce sous-espace $\tilde{\epsilon}_{L\leftrightarrow R}$ définit ce que nous appellerons par la suite les *canaux effectifs*. Le calcul de ces canaux, d'un nombre parfois plus important que les « vrais » canaux de Landauer, permettra de décrire de façon exacte le problème de transport. Nous nous concentrerons dans la suite ce chapitre sur la détermination de ces canaux effectifs.

3.3 Calcul des canaux effectifs par la méthode de la récursion matricielle

3.3.1 Principes de la méthode de récursion

Le méthode de récursion [72] est une procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt, employée à de nombreuses reprises pour la résolution de problèmes de structure électronique. Elle permet, à partir de la connaissance d'un Hamiltonien quelconque dans une base orthonormée, de calculer l'ensemble exclusif des états couplés à un système d'orbitales de son choix.

Cet ensemble d'états est de plus obtenu sous la forme d'un système effectif à 1 dimension, appelé demi-chaîne de récursion. La procédure de récursion, très générale, correspond de fait à un changement de base et s'applique à toutes les matrices hermitiques. Sa variante, scalaire ou matricielle, est fixée par la dimension du système d'orbitales initial choisi.

Dans la demi-chaîne de récusion $\big(|\psi_{(0)}\rangle,\ |\psi_{(1)}\rangle,\ |\psi_{(2)}\rangle,\ ...\big)$ (fig. (3.3)), un état $|\psi_{(n)}\rangle$ correspond à l'ensemble exclusif des états couplés par n applications du Hamiltonien à l'état initial choisi $|\psi_{(0)}\rangle$. Pour des longueurs suffisamment grandes, la demi-chaîne contient donc l'ensemble des états couplés au système d'orbitales initial. Dans le cas scalaire, on la génère de la manière suivante :

Soit un Hamiltonien H_{tot} arbitraire, représenté sur une base orthonormée de N_{tot} fonctions $\big(|\phi_{(0)}\rangle\ ,\ |\phi_{(1)}\rangle\ ,\ \dots\ ,\ |\phi_{(N_{tot})}\rangle\ \big)$. Ce Hamiltonien est supposé connu. On choisit un état de départ $|\psi_{(0)}\rangle$, défini comme une combinaison d'états $|\phi_{(n)}\rangle$. Par simplicité de notation, prenons $|\psi_{(0)}\rangle = |\phi_{(0)}\rangle$.

Calculons, en appliquant le Hamiltonien, le scalaire :

$$A_{(0)} = \langle\psi_{(0)}|H|\psi_{(0)}\rangle \tag{3.1}$$

Puis l'état $|\tilde{\psi}_{(1)}\rangle$, tel que :

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}_{(1)}\rangle &= H|\psi_{(0)}\rangle - |\psi_{(0)}\rangle\langle\psi_{(0)}|H|\psi_{(0)}\rangle & (3.2)\\ &= H|\psi_{(0)}\rangle - A_{(0)}|\psi_{(0)}\rangle & (3.3)\end{aligned}$$

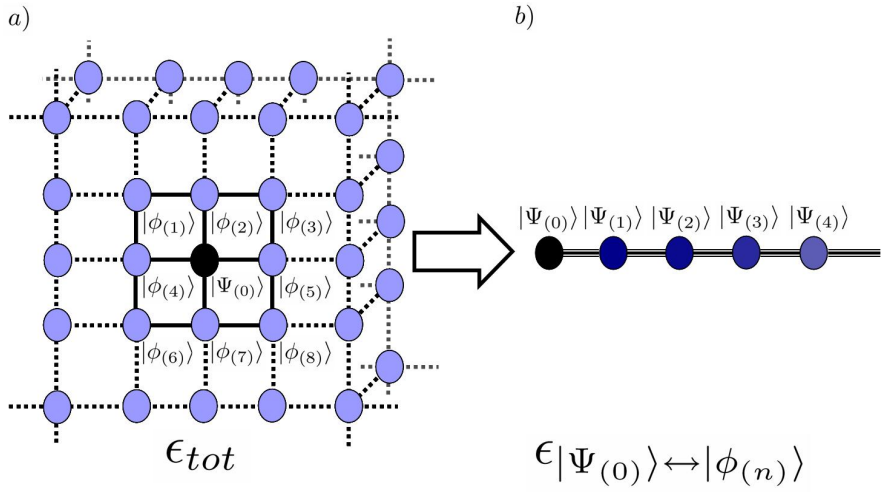


FIG. 3.3 – Génération de la demi-chaîne de récursion. À partir de la connaissance du Hamiltonien arbitraire d'un réseau donné a) (ici le Hamiltonien du réseau cubique) représenté sur la base des $\big(|\phi_{(0)}\rangle\ ,\ |\phi_{(1)}\rangle\ ,\ \ldots\ ,\ |\phi_{(N_{tot})}\rangle\ \big)$, et du choix d'un état initial $|\psi_{(0)}\rangle = |\phi_{(0)}\rangle$, on construit un système effectif b), la demi-chaîne de récursion $\big(|\psi_{(0)}\rangle,\ |\psi_{(1)}\rangle,\ |\psi_{(2)}\rangle,\ ...\big)$ constituée de l'ensemble des états couplés à l'état $|\psi_{(0)}\rangle$. Chaque étage de la chaîne est orthogonal aux autres.

Cet état est, par définition, une combinaison linéaire de l'ensemble des états couplés à $|\psi_{(0)}\rangle$ par 1 application du Hamiltonien, à l'exclusion de $|\psi_{(0)}\rangle$ lui-même.

Il est important de remarquer que $\langle\tilde{\psi}_{(1)}|\psi_{(0)}\rangle = 0$ par définition.

On peut normer cet état en définissant $|\psi_{(1)}\rangle$:

$$|\tilde{\psi}_{(1)}\rangle = B_{(0)}|\psi_{(1)}\rangle \tag{3.4}$$

avec $\langle\psi_{(1)}|\psi_{(1)}\rangle = 1$.

Dans notre cas (scalaire), on peut voir que $B_{(0)}$ n'est rien d'autre que la racine carrée de la norme de $|\tilde{\psi}_{(1)}\rangle$, mais $B_{(0)}$ peut se voir de façon plus générale comme une condition posée sur $|\psi_{(1)}\rangle$ (Nous aurons l'occasion de développer ce point dans le cas de la récursion matricielle). De plus $B_{(0)}$ est :

$$B_{(0)} = \langle\psi_{(1)}|H|\psi_{(0)}\rangle \tag{3.5}$$

On a alors fini la première étape (étape 0) de récursion.

À l'étape 1, on procède de façon similaire : On calcule tout d'abord $A_{(1)}$

$$A_{(1)} = \langle\psi_{(1)}|H|\psi_{(1)}\rangle \tag{3.6}$$

Puis le vecteur $|\tilde{\psi}_{(2)}\rangle$:

$$|\tilde{\psi}_{(2)}\rangle = H|\psi_{(1)}\rangle - |\psi_{(1)}\rangle\langle\psi_{(1)}|H|\psi_{(1)}\rangle - |\psi_{(0)}\rangle\langle\psi_{(0)}|H|\psi_{(1)}\rangle \tag{3.7}$$

En se rappelant que $B_{(0)} = \langle\psi_{(1)}|H|\psi_{(0)}\rangle$, on a

$$|\tilde{\psi}_{(2)}\rangle = H|\psi_{(1)}\rangle - A_{(1)}|\psi_{(1)}\rangle - B^{\dagger}_{(0)}|\psi_{(0)}\rangle \tag{3.8}$$

Et

$$|\tilde{\psi}_{(2)}\rangle = B_{(1)}|\psi_{(2)}\rangle \tag{3.9}$$

avec $\langle\psi_{(2)}|\psi_{(2)}\rangle = 1$.

Il est important de remarquer que l'état $|\psi_{(2)}\rangle$ est, par définition, orthogonal aux états $|\psi_{(0)}\rangle$ et $|\psi_{(1)}\rangle$, et est de plus une combinaison linéaire de l'ensemble des états couplés à $|\psi_{(0)}\rangle$ par deux applications du Hamiltonien, à l'exclusion de $|\psi_{(0)}\rangle$ et $|\psi_{(1)}\rangle$. En répétant la procédure, on obtient un Hamiltonien dans la base des $|\psi_{(n)}\rangle$ sous la forme suivante :

$$H = \begin{pmatrix} A_{(0)} & B^{\dagger}_{(0)} & & & & & & \\ B_{(0)} & A_{(1)} & B^{\dagger}_{(1)} & & & & & \\ & B_{(1)} & A_{(2)} & B^{\dagger}_{(2)} & & & & \\ & & B_{(2)} & A_{(3)} & B^{\dagger}_{(3)} & & & \\ & & & B_{(3)} & \cdot & \cdot & & \\ & & & & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & & & & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \tag{3.10}$$

dont l'action sur un état $|\psi_{(n)}\rangle$ est :

$$H|\psi_{(n)}\rangle = |\psi_{(n)}\rangle A_{(n)} + |\psi_{(n+1)}\rangle B_{(n)} + |\psi_{(n-1)}\rangle B^{\dagger}_{(n-1)} \tag{3.11}$$

Correspondant au Hamiltonien d'un système à une dimension.

Cette méthode permet, de fait, de calculer l'ensemble des états couplés à un état d'origine pour $N_{rec} \longrightarrow \infty$ itérations, et dans le même temps de déterminer un Hamiltonien dans la base de ces états qui correspondra au Hamiltonien d'un système $1D$ effectif.

En pratique les coefficients $A_{(n)}$ et $B_{(n)}$ convergent en quelques dizaines d'itérations.

3.3.2 Méthode de récursion matricielle dans le calcul des canaux effectifs

3.3.2.1 Introduction

Si l'on se souvient de la définition des canaux de Landauer, dans le cas d'une nano-jonction (fig. 3.2), on sait que les canaux effectifs à droite et à gauche de la jonction sont les états couplés aux états de la nano-jonction. On se trouve donc dans un analogue à deux demi-chaînes de récursion étant générées de part et d'autre du sous-espace comprenant les états de la partie *conducteur*. La différence avec la demi-chaîne de récursion présentée à la section précédente vient du fait que le premier état de récursion $|\psi_{(0)}\rangle$ est, en général, remplacé par un ensemble de d états $|\psi^{i=1,d}_{(0)}\rangle$, avec $d \geq 1$, d correspondant au nombre de canaux effectifs.

On appliquera alors la méthode de récursion, mais dans une formulation généralisée, où, en dépit d'un principe identique (il s'agit de générer une chaîne de sous-espaces orthogonaux entre eux contenant les états couplés au sous-espace initial), les scalaires $A_{(n)}$ et $B_{(n)}$ sont remplacés par les matrices $A_{(n)}(i,j)$ et $B_{(n)}(i,j)$. Chaque itération n doit alors permettre de générer, non pas un état $|\psi_{(n)}\rangle$, mais une base d'états $|\psi^{i=1,d}_{(n)}\rangle$ du sous-espace (n).

Le Hamiltonien (3.10) dans la base des $|\psi^{i=1,d}_{(n)}\rangle$ n'est alors plus tridiagonal mais tridiagonal par blocs (de dimension d). L'action du Hamiltonien sur un état $|\psi^{i}_{(n)}\rangle$ devient alors :

$$\begin{aligned} H|\psi^{i}_{(n)}\rangle = \sum_{j=1}^{d} |\psi^{j}_{(n)}\rangle\langle\psi^{j}_{(n)}|H|\psi^{i}_{(n)}\rangle + \sum_{k=1}^{d} |\psi^{k}_{(n+1)}\rangle\langle\psi^{k}_{(n+1)}|H|\psi^{i}_{(n)}\rangle \\ + \sum_{l=1}^{d} |\psi^{l}_{(n-1)}\rangle\langle\psi^{l}_{(n-1)}|H|\psi^{i}_{(n)}\rangle \end{aligned} \tag{3.12}$$

Où les indices j, k et l sont les positions à l'intérieur des sous-espaces (n), $(n+1)$ et $(n-1)$ de dimension d.

3.3.2.2 Notations

On pose :

$$A_{(n)}(i,j) = \langle\psi^{i}_{(n)}|H|\psi^{j}_{(n)}\rangle \tag{3.13}$$

$$B_{(n)}(i,j) = \langle\psi^{i}_{(n+1)}|H|\psi^{j}_{(n)}\rangle \tag{3.14}$$

Si l'on suit cette notation, on voit que l'équation (3.12) se réécrit

$$H|\psi^i_{(n)}\rangle = \sum_{j=1}^{d} |\psi^j_{(n)}\rangle A_{(n)}(j,i) + \sum_{k=1}^{d} |\psi^k_{(n+1)}\rangle B_{(n)}(k,i) + \sum_{l=1}^{d} |\psi^l_{(n-1)}\rangle B^\dagger_{(n-1)}(i,l) \tag{3.15}$$

On retrouve alors une forme très proche du cas scalaire (3.11).

3.3.2.3 Algorithmie

Une fois choisi un sous-espace de départ de dimension d, par exemple en faisant coincider les $|\psi^i_{(0)}\rangle$ avec des fonctions orthonormées de la base de départ ($|\phi_n\rangle$), on génère le sous-espace de récursion comme suit.

On calcule :

$$A_{(0)}(i,j) = \langle\psi^i_{(0)}|H|\psi^j_{(0)}\rangle \tag{3.16}$$

$$|\tilde{\psi}^i_{(1)}\rangle = H|\psi^i_{(0)}\rangle - \sum_{j=1}^{d} |\psi^j_{(0)}\rangle A_{(0)}(j,i) \tag{3.17}$$

À ce stade se trouvent les différences avec le cas scalaire. En effet, les $|\tilde{\psi}^i_{(1)}\rangle$ s'ils forment une base du sous-espace (1), ne sont ni normés ni orthogonaux entre eux. La méthodologie du cas scalaire aboutissait directement à ce que $B_{(0)}$ soit définie comme la norme de $|\tilde{\psi}_{(1)}\rangle$. Ce qui se généraliserait spontanément dans le cas des sous-espaces de dimension $d > 1$ aux racines carrées des valeurs propres de la matrice de recouvrement $\tilde{S}_{(0)}(i,j) = \langle\tilde{\psi}^i_{(1)}|\tilde{\psi}^j_{(1)}\rangle$ si celle-ci était diagonale. Diagonaliser -et trouver la base d'états propres- de la matrice de recouvrement permet d'ores et déjà de s'affranchir des problèmes de non-orthogonalité des états $|\tilde{\psi}^{(1)}_i\rangle$. On calcule donc

$$\tilde{S}_{(0)}(i,j) = \langle\tilde{\psi}^i_{(1)}|\tilde{\psi}^j_{(1)}\rangle \tag{3.18}$$

Ainsi que

$$S_{(0)}(i,j) = \sum_{k,l=1}^{d} P^\dagger(i,k) \times \tilde{S}_{(0)}(k,l) \times P(l,j) \tag{3.19}$$

$$= \lambda_i \delta_{ij} \tag{3.20}$$

Et les états orthonormés

$$|\psi^i_{(1)}\rangle = \pm\frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} \sum_{j=1}^{d} P^\dagger(i,j)|\tilde{\psi}^j_{(1)}\rangle \tag{3.21}$$

On dispose maintenant d'une base d'états orthonormée. On peut considérer cette base comme suffisante, et continuer le calcul de récursion à partir des $|\psi^i_{(1)}\rangle$ ainsi calculés. Néanmoins, ce choix ne sera pas toujours fait par la suite.

En effet, on peut aussi opter pour un choix de base un peu plus sophistiqué, mais plus porteur de sens physique -ou plus pratique-, à savoir la base de $|\psi^i_{(1)}\rangle$ orthonormés donnant une matrice $A_{(1)}(i,j)$ diagonale. Dans ce cas, on peut, par exemple, appliquer le Hamiltonien aux $|\psi^i_{(1)}\rangle$ précédemment obtenus, et calculer $A_{(1)}(i,j)$. $A_{(1)}(i,j)$ est par définition hermitique et donc diagonalisable.

$$A'_{(1)}(i,j) = \sum_{k,l=1}^{d} P'^\dagger(i,k) \times A_{(1)}(k,l) \times P'(l,j) \tag{3.22}$$

$$= \varepsilon_i \delta_{ij} \tag{3.23}$$

et

$$|\psi^{i'}_{(1)}\rangle = \sum_{j=1}^{d} P'^{\dagger}(i,j)|\psi^{j}_{(1)}\rangle \tag{3.24}$$

Nota : On pourrait être spontanément tenté de prendre la base de $|\psi^{i}_{(1)}\rangle$ qui donne une matrice de saut $B_{(0)}(i,j)$ diagonale. Cependant, à la différence des $A_{(n)}(i,j)$, les matrices $B_{(n)}(i,j)$ ne sont pas hermitiques par définition, et donc pas diagonalisables *a priori*. Pour obtenir une matrice diagonalisable, on doit alors construire des grandeurs hermitiques en lien avec les matrices $B_{(n)}(i,j)$. Une analyse plus poussée nous montre d'ailleurs que les états propres de $S_{(0)}(i,j)$ (matrice par définition hermitique) sont en fait les états propres de $B_{(0)}(i,j)\times B^{\dagger}_{(0)}(i,j)$ ($S_{(0)}(i,j)$ est en effet égale à $B_{(0)}(i,j)\times B^{\dagger}_{(0)}(i,j)$ à un facteur de renormalisation près), et correspond donc à une de ces grandeurs hermitiques.

Que l'on ait fait le choix de l'une ou l'autre méthode pour définir les états de base du sous-espace (1), on calcule $B_{(0)}(i,j)$, par la relation :

$$B_{(0)}(i,j) = \langle\psi^{i}_{(1)}|H|\psi^{j}_{(0)}\rangle \tag{3.25}$$

On a alors fini la première étape de récursion. On peut ainsi continuer la procédure jusqu'à obtention de la convergence, en appliquant les équations

$$A_{(n)}(i,j) = \langle\psi^{i}_{(n)}|H|\psi^{j}_{(n)}\rangle \tag{3.26}$$

$$|\tilde{\psi}^{i}_{(n+1)}\rangle = H|\psi^{i}_{(n)}\rangle - \sum_{j=1}^{d}|\psi^{j}_{(n)}\rangle A_{(n)}(j,i) - \sum_{l=1}^{d}|\psi^{l}_{(n-1)}\rangle B^{\dagger}_{(n-1)}(i,l) \tag{3.27}$$

$$|\tilde{\psi}^{i}_{(n+1)}\rangle \Longrightarrow |\psi^{i}_{(n+1)}\rangle \tag{3.28}$$

$$B_{(n)}(i,j) = \langle\psi^{i}_{(n+1)}|H|\psi^{j}_{(n)}\rangle \tag{3.29}$$

On obtiendra dans la limite d'un grand nombre d'itérations tous les états effectivement couplés au sous-espace de départ.

3.3.3 Évaluation de la convergence dans le cas métallique

La convergence numérique des coefficients de récursion dépend fortement du type de système étudié. Les coefficients à $n \to \infty$ pour les semiconducteurs présentent par exemple des oscillations non périodiques, y compris dans le cas scalaire. Un autre problème survient alors, celui du choix d'une terminaison de la chaîne. Ce problème, traité dans de nombreux ouvrages [73], ne nous intéressera pas dans ce travail, car nous nous restreindrons -par simplicité- au cas métallique.

Le cas métallique, que nous étudierons donc par la suite, est l'un des seuls où, tout au moins en récursion scalaire, les coefficients tendent simplement vers une valeur de volume. Dans le cas scalaire, la convergence est ainsi obtenue lorsque l'on peut considérer que $A_{(n)}$ et $B_{(n)}$ sont les $A_{(\infty)}$ et $B_{(\infty)}$, c'est-à-dire que $A_{(n)} = A_{(n+1)}$ et $B_{(n)} = B_{(n+1)}$, où les coefficients $B_{(n)}$ sont réels et positifs.

Le problème se pose différemment dans le cas matriciel. En effet, les états $|\psi^{i}_{(n)}\rangle$ étant définis à un facteur de phase arbitraire près, les termes autres que ceux de la forme $\langle\psi^{i}_{(n)}|H|\psi^{i}_{(n)}\rangle$ (n'existant pas dans le cas scalaire) vont être numériquement sensibles à ce facteur.

Il faut donc considérer la convergence de grandeurs indépendantes de la base choisie. On s'intéressera donc par la suite aux traces de $A_{(n)}(i,j)$ et de $B_{(n)}(i,j)\times B^{\dagger}_{(n)}(k,l)$. Si l'on prend la peine de diagonaliser ces deux matrices (de tailles en général très réduites), on peut aussi faire l'étude de convergence sur les valeurs propres de $A_{(n)}(i,j)$ et de $B_{(n)}(i,j)\times B^{\dagger}_{(n)}(k,l)$. En remarquant que, dans la méthodologie exposée ci-dessus, on peut calculer une matrice

$A_{(n)}(i,j)$ diagonale, ainsi que les valeurs propres de $S_{(n)}(i,j)$ qui sont aussi les valeurs propres de $B_{(n)}(i,j) \times B^{\dagger}_{(n)}(k,l)$, on voit que cette étude de convergence peut être appliquée à chaque itération sans alourdir le calcul.

En relevant que, dans la procédure décrite ci-dessus, toutes les étapes de calcul ne font intervenir que des produits scalaires (et que le calcul de récursion est donc d'ordre N vis à vis de la taille du système), on pourra obtenir une précision arbitrairement grande en multipliant le nombre d'itération afin de générer des $A_{(n)}(i,j)$ et $B_{(n)}(i,j)$ aussi convergés que voulu.

3.3.4 Méthodologie générale

On dispose donc, au travers de la récursion matricielle, d'une méthode capable de calculer l'ensemble des états couplés à un sous-espace de départ.

Afin de calculer les canaux effectifs, il nous faut déterminer quels sont ces états de part et d'autre de la zone *conducteur*. La détermination des canaux effectifs fera donc appel à 2 calculs de récursion, chacun permettant de déterminer les canaux effectifs d'un côté du dispositif.

Pour cela, on ne considèrera que la restriction du Hamiltonien à une partie (droite ou gauche) du dispositif au préalable du calcul de récursion.

$$H_{rec} = \sum_{m,n=0}^{M} |\phi_m\rangle\langle\phi_m|H_{tot}|\phi_n\rangle\langle\phi_n| \tag{3.30}$$

Chacun des deux calculs de récursion sera alors fait jusqu'à obtention de la convergence, définie selon les critères définis ci-dessus. Lorsque les coefficients de récursion $A_{(n)}(i,j)$ et $B_{(n)}(i,j)$ convergent, on se trouve alors dans le cas d'une chaîne $1D$ au Hamiltonien périodique. Le régime de transport associé à une telle chaîne est balistique.

Les itérations où la méthode converge définissent donc des états où le transport est balistique, ce qui correspond, dans une vision de Landauer, à la définition des contacts. La récursion matricielle permet donc de calculer exactement comment sont « reliés », les états de la nano-jonction, à ceux des contacts. Nous sommes donc désormais en mesure de calculer sans approximation les résistances de contact.

Les conditions sur le choix des sous-espaces initiaux des 2 calculs sont que les sous-espaces $\epsilon^{R/L}_{n>0}$ soient tous orthogonaux, et que l'ensemble du courant les traverse. Il n'y a aucune objection à ce que les sous-espaces initiaux des deux calculs de récursion soient les mêmes. Des exemples concrets de choix des sous-espaces initiaux sont donnés à titre d'exemple dans la figure (3.4).

À ce stade, nous avons donc calculé l'ensemble des canaux effectifs. Nous pouvons par conséquent calculer de façon exacte la conductance de notre système grâce, par exemple, aux formules de Fisher-Lee ou de Meir & Wingreen. Les zones L et R dans ces formules sont alors les contacts balistiques, tandis que la zone C est composée des parties *fil* (cohérent non balistique) gauche, *conducteur* et *fil* (cohérent non balistique) droit (fig. 3.5).

La zone C est donc beaucoup plus grande que la simple partie *conducteur*. Si l'on calcule la fonction de Green par inversion, le temps de calcul en sera donc très augmenté, au point de devenir rédhibitoire. Cependant, il est à ce stade possible de tenir compte d'une autre des forces de la méthode de récursion : le caractère unidimensionnel du Hamiltonien obtenu, que nous allons exploiter dans la section suivante.

3.4 Chaînes de récursion et conductance

3.4.1 Méthode des projecteurs

Le formalisme des projecteurs va nous permettre d'aisément tenir compte du caractère unidimensionnel des chaînes de récursion dans le calcul de la conductance. Cela, à la fois en offrant des alternatives intéressantes au calcul par inversion directe de la fonction de Green $G_C(z)$ de la zone centrale, mais aussi en nous permettant de réécrire la formule de Fisher-Lee de façon plus avantageuse. Cependant, afin de ne pas trop alourdir la lecture de cette section déjà riche en formules, nous n'en donnons ici que les idées générales, et seules les relations principales qui nous servirons à obtenir l'expression simplifiée de la conductance seront développées dans ce chapitre.

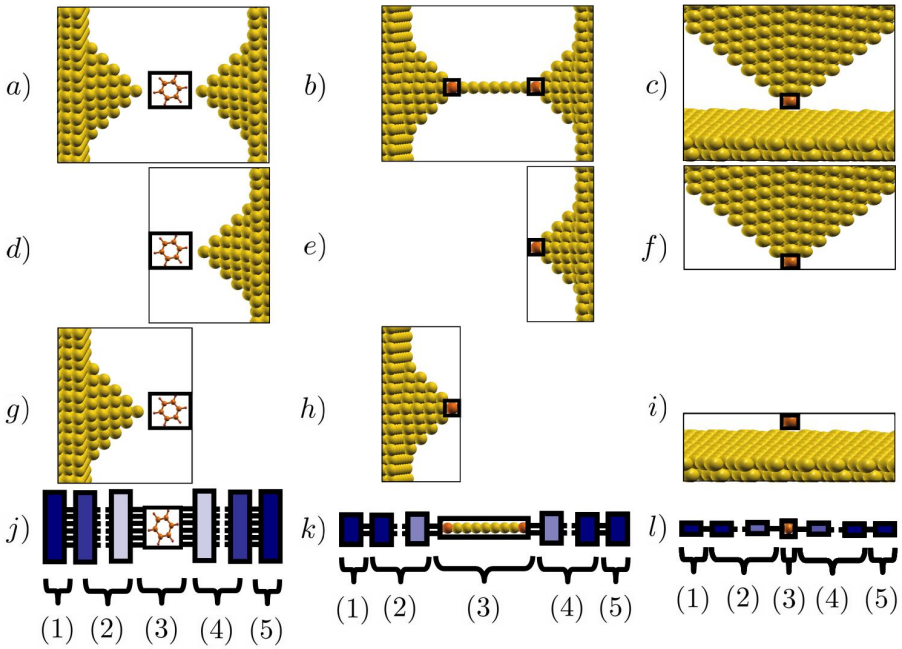


FIG. 3.4 – Exemples de choix du sous-espace initial et de méthodologie dans 3 problèmes de transport : Nano-jonction moléculaire a), nano-fil b), et Microscopie à effet tunnel c). Le sous-espace initial dans chacun des cas est signalé par un encadré et une couleur plus sombre. Dans chacun des trois cas, la méthodologie développée dans ce chapitre impose 2 calculs des chaînes de récursion sur les restrictions du Hamiltonien à une zone (« droite » d), e), et f) puis « gauche » g), h), et i)), correspondant aux canaux effectifs partant du sous-espace initial. Le nombre de ces canaux est fixé par la dimension du sous-espace initial. Le système effectif obtenu par notre méthode dans chacun de ces trois cas est indiqué en j), k), et l). Les zones $1-2-3-4-5$ correspondent à celles définies précédemment. À noter que le nombre des canaux varie entre le nombre de niveaux moléculaires dans le cas a) (système effectif j)) et un seul canal dans le cas c) (système effectif l)). On relèvera aussi que, dans le cas du fil mono-atomique b), l'ensemble de la zone *conducteur* 3 n'est pas nécessaire dans le calcul de récursion, et est réintroduite dans le système effectif.

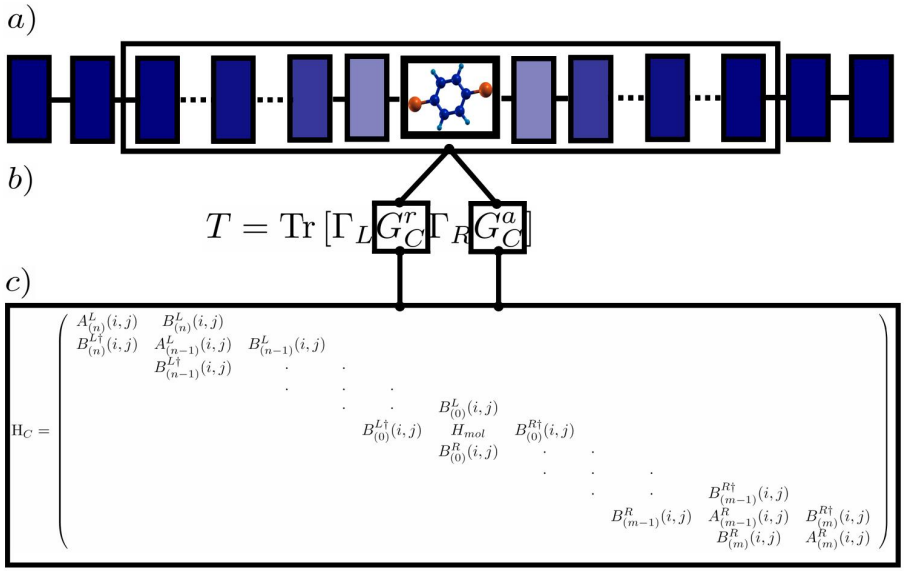


FIG. 3.5 – Dimensions des matrices dans la formule de Fisher-Lee. Une fois obtenues les deux chaînes de récursion, on peut définir le système effectif a). Cependant, le calcul de la transmittance d'un tel système, en appliquant la formule de Fisher-Lee b), fait intervenir la fonction de Green $G_C^{r/a}$, associée au Hamiltonien H_C c) (auquel on adjoindra les Self-énergies de contact). Une inversion directe du Hamiltonien dans le cas de chaînes de récursion de plusieurs centaines d'étages peut alors rendre le calcul de la transmittance prohibitif en termes de temps de calcul.

Le lecteur désireux de connaître le cheminement logique exact et les démonstrations rigoureuses des formules données ci-après se reportera ainsi à l'annexe (A).

Comme nous l'avons vu précédemment, le calcul des canaux effectifs par la méthode de récursion matricielle nous permet d'obtenir une zone centrale C dans la formule de Fisher-Lee composée de trois éléments : le *fil* gauche (cohérent non balistique), la zone *conducteur* de la nanojonction, et le *fil* droit (cohérent non balistique), que nous nommerons respectivement par la suite C_L, C_C, et C_R. Les zones C_L et C_R sont deux chaines unidimensionnelles composées de blocs de dimensions d_{C_L} et d_{C_R} et de longueurs N_{C_L} et N_{C_R}. La structure interne de la zone C_C n'est pas définie *a priori*. On a donc $C = C_L \oplus C_C \oplus C_R$, ces trois sous-espaces étant orthogonaux.

On va, de plus, définir une structure interne aux sous-espaces C_L et C_R, consécutive à leur caractère unidimensionnel. Si $C_{L/R}$ est composé de $N_{C_{L/R}}$ blocs, on prendra : $C_{L/R} = (1)_{C_{L/R}} \oplus (2)_{C_{L/R}} \oplus \ldots \oplus (N_{C_{L/R}})_{C_{L/R}}$, où les $(n)_{C_{L/R}}$ sont orthogonaux entre eux.

De plus, par définition des chaînes de récursion :

$$P_{C_{L/R}}^{(n-1)} H P_{C_{L/R}}^{(n+1)} = 0 \quad , \quad \forall n \in \,]\,1, N_{C_{L/R}}\,[\tag{3.31}$$

Où $P_{C_{L/R}}^{(n)}$ est le projecteur sur le sous-espace $(n)_{C_{L/R}}$ de la partie $C_{L/R}$.

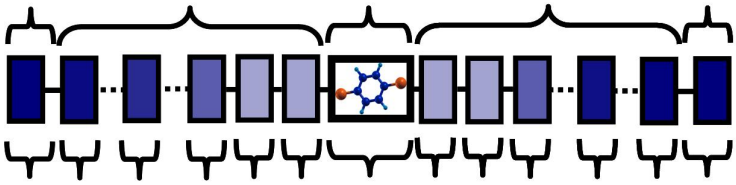
Par définition,

$$P_{C_{L/R}}^{(n)} = \sum_i^{d_n} |\psi_{C_{L/R}\ ,\ (n)}^i\rangle\langle\psi_{C_{L/R}\ ,\ (n)}^i| \tag{3.32}$$

Où d_n est la dimension du sous-espace $(n)_{C_{L/R}}$ et les états $|\psi_{C_{L/R}\ ,\ (n)}^i\rangle$ constituent une base orthonormée de $C_{L/R}$.

De plus, nous noterons P_{C_L} et P_{C_R} les projecteurs sur l'ensemble des sous-espaces C_L et C_R.

Projecteur associé	P_L	P_{C_L}	P_{C_C}	P_{C_R}	P_R
Dimension	d_{C_L}	$N_{C_L} \times d_{C_L}$	d_{C_C}	$N_{C_R} \times d_{C_R}$	d_{C_R}
Sous-espace	L	C_L	C_C	C_R	R



Sous-espace	L	$(N_{C_L})_{C_L}$	$(n)_{C_L}$	$(3)_{C_L}$	$(2)_{C_L}$	$(1)_{C_L}$	C_C	$(1)_{C_R}$	$(2)_{C_R}$	$(3)_{C_R}$	$(n)_{C_R}$	$(N_{C_R})_{C_R}$	R
Dimension	d_{C_L}	d_{C_L}	d_{C_L}	d_{C_L}	d_{C_L}	d_{C_L}	d_{C_C}	d_{C_R}	d_{C_R}	d_{C_R}	d_{C_R}	d_{C_R}	d_{C_R}
Projecteur associé	P_L	$P_{C_L}^{(N_{C_L})}$	$P_{C_L}^{(n)}$	$P_{C_L}^{(3)}$	$P_{C_L}^{(2)}$	$P_{C_L}^{(1)}$	P_{C_C}	$P_{C_R}^{(1)}$	$P_{C_R}^{(2)}$	$P_{C_R}^{(3)}$	$P_{C_R}^{(n)}$	$P_{C_R}^{(N_{C_R})}$	P_R

FIG. 3.6 – Récapitulatif des conventions utilisées dans cette section. Les sous-espaces sont numérotés par ordre croissant en allant de la nano-jonction aux contacts.

Ces projecteurs seront par définition :

$$P_{C_L} = \sum_i^{N_{C_L}} P_{C_L}^{(i)} \tag{3.33}$$

$$P_{C_R} = \sum_i^{N_{C_R}} P_{C_R}^{(i)} \tag{3.34}$$

Comme la première étape de récursion va contenir l'ensemble des états directement couplés à gauche ou à droite de la zone *conducteur*, on a, de plus :

$$P_{C_{L/R}} H P_{C_C} = P_{C_{L/R}}^{(1)} H P_{C_C} \tag{3.35}$$

$$P_{C_C} H P_{C_{L/R}} = P_{C_C} H P_{C_{L/R}}^{(1)} \tag{3.36}$$

De même, les états des contacts L/R, ne seront couplés par le Hamiltonien qu'aux états des sous-espaces de récursion adjacents, dans les zones $C_{L/R}$, soit :

$$P_{C_{L/R}} H P_{L/R} = P_{C_{L/R}}^{(N_{C_{L/R}})} H P_{L/R} \tag{3.37}$$

$$P_{L/R} H P_{C_{L/R}} = P_{L/R} H P_{C_{L/R}}^{((N_{C_{L/R}}))} \tag{3.38}$$

Il est important de noter que, par simple convention, nous définissons le sous-espace $(1)_{C_{L/R}}$, comme étant le *premier* sous-espace couplé par le calcul de récursion à la zone *conducteur*. Par conséquent, plus l'indice d'un sous-espace sera proche de (1), plus il sera près de la nano-jonction.

Ces conventions sont résumées dans la figure (3.6).

3.4.2 Définitions et propriétés générales

Nous allons ici énoncer les propriétés générales des projecteurs, qui nous serviront par la suite. Le lecteur intéressé par la démonstration de ces formules se reportera à l'annexe (A).

Soit $P_C^{(n)}$ un projecteur sur un sous-espace (n) de C. Le complémentaire de $P_C^{(n)}$ dans C est

noté $I_C - P_C^{(n)}$ ou $Q_C^{(n)}$. Par définition, les projecteurs vérifient :

$$P_C^{(n)} = {P_C^{(n)}}^2 \tag{3.39}$$
$$Q_C^{(n)} = {Q_C^{(n)}}^2 \tag{3.40}$$
$$P_C^{(n)} Q_C^{(n)} = Q_C^{(n)} P_C^{(n)} = 0 \tag{3.41}$$
$$P_C^{(n)} + Q_C^{(n)} = I_C \tag{3.42}$$
$$P_C^{(n)} = {P_C^{(n)}}^\dagger \tag{3.43}$$
$$Q_C^{(n)} = {Q_C^{(n)}}^\dagger \tag{3.44}$$

De plus, si l'on définit $G_C(z)$, la fonction de Green totale du système.

$$(z - H_C) G_C(z) = I_C \tag{3.45}$$

Où, par simplicité de notation on définit H_C comme étant le Hamiltonien total de la partie C, c'est à dire intégrant les effets des Self-énergies de contact (et dépendant donc de z).

On peut démontrer les trois relations essentielles suivantes :

$$\begin{aligned}
P_C^{(n)} G_C(z) P_C^{(n)} &= \frac{P_C^{(n)}}{P_C^{(n)}(z - H_C)P_C^{(n)} - P_C^{(n)} H_C Q_C^{(n)} \frac{1}{Q_C^{(n)}(z-H_C)Q_C^{(n)}} Q_C^{(n)} H_C P_C^{(n)}} \\
Q_C^{(n)} G_C(z) P_C^{(n)} &= \frac{1}{Q_C^{(n)}(z - H_C)Q_C^{(n)}} Q_C^{(n)} H_C P_C^{(n)} P_C^{(n)} G_C(z) P_C^{(n)} \\
P_C^{(n)} G_C(z) Q_C^{(n)} &= P_C^{(n)} G_C(z) P_C^{(n)} P_C^{(n)} H_C Q_C^{(n)} \frac{1}{Q_C^{(n)}(z - H_C)Q_C^{(n)}}
\end{aligned} \tag{3.46}$$

On voit que ces définitions vont en fait nous permettre d'exprimer un élément de matrice de la fontion de Green $G_C(z)$ en fonction d'éléments de matrices du Hamiltonien H_C, plutôt que du Hamiltonien total. En effet, le Hamiltonien H_C n'apparaît dans ces formules qu'à travers ses restrictions $P_C^{(n)} H_C P_C^{(n)}$, $P_C^{(n)} H_C Q_C^{(n)}$, $Q_C^{(n)} H_C P_C^{(n)}$ et $Q_C^{(n)} H_C Q_C^{(n)}$.

3.4.3 Conséquences sur la fonction de Green totale

Plaçons-nous dans le sous-espace C_C, posons $P_C^{(n)} = P_{C_C}$, et examinons l'effet des formules énoncées ci-dessus sur l'écriture de la fonction de Green $G_C(z)$ projetée sur l'ensemble de la partie centrale C_C.

En appliquant les définitions (3.46), on obtient :

$$P_{C_C} G_C(z) P_{C_C} = \frac{P_{C_C}}{P_{C_C}(z - H_C)P_{C_C} - P_{C_C} H_C Q_{C_C} \frac{1}{Q_{C_C}(z-H_C)Q_{C_C}} Q_{C_C} H_C P_{C_C}}$$

On décompose maintenant Q_{C_C} en 2 projecteurs $Q_{C_C} = P_{C_L} + P_{C_R}$, les sous-espaces correspondants (C_L et C_R) étant découplés par définition ($P_{C_L} H P_{C_R} = 0$).

On peut réécrire l'équation précédente comme :

$$P_{C_C} G_C(z) P_{C_C} = \frac{P_{C_C}}{P_{C_C}(z - H_C)P_{C_C} - \Sigma_{C_L}(z) - \Sigma_{C_R}(z)} \tag{3.47}$$

Où, en appliquant les identités (3.37) et en définissant $\tilde{G}_{C_L}(z)$ et $\tilde{G}_{C_R}(z)$:

$$\Sigma_{C_L} = P_{C_C} H P_{C_L} \frac{1}{P_{C_L}(z - H_C)P_{C_L}} P_{C_L} H P_{C_C} \tag{3.48}$$
$$= P_{C_C} H P_{C_L}^{(1)} \tilde{G}_{C_L}(z) P_{C_L}^{(1)} H P_{C_C} \tag{3.49}$$
$$\Sigma_{C_R} = P_{C_C} H P_{C_R} \frac{1}{P_{C_R}(z - H_C)P_{C_R}} P_{C_R} H P_{C_C} \tag{3.50}$$
$$= P_{C_C} H P_{C_R}^{(1)} \tilde{G}_{C_R}(z) P_{C_R}^{(1)} H P_{C_C} \tag{3.51}$$

Il est essentiel de remarquer que $\tilde{G}_{C_L}(z)$ et $\tilde{G}_{C_R}(z)$ *ne sont pas les restrictions* de la fonction de Green totale $G_C(z)$ mais sont les fonctions de Green d'un système fictif, calculées sans tenir compte respectivement des sous-espaces $C_R \oplus C_C$ et $C_L \oplus C_C$.

En effet,

$$\tilde{G}_{C_{L/R}}(z) = \frac{P_{C_{L/R}}}{P_{C_{L/R}}(z - H_C)P_{C_{L/R}}} \tag{3.52}$$

Ces fonctions de Green sont calculées à partir des restrictions du Hamiltonien, et non pas à partir d'un Hamiltonien total, elles correspondent donc à des fonctions de Green d'un système fictif et ne doivent pas être confondues avec $P_{C_{L/R}}G_C(z)P_{C_{L/R}}$.

À ce stade, on peut remarquer que l'élément de matrice $P_{C_C}G_C(z)P_{C_C}$ a été exprimé en fonction de termes dont aucun ne dépend du Halmiltonien complet.

3.4.4 Projecteurs et Formule de Fisher-Lee

La formule de Fisher-Lee s'intéresse à la transmittance donnée par :

$$\mathcal{T} = \mathrm{Tr}\left[\Gamma_L G_C^r \Gamma_R G_C^a\right] \tag{3.53}$$

Où $G_C^{r/a}$ se réfère à la fonction de Green retardée/avancée du sous-espace $C_L \oplus C_C \oplus C_R$ en présence des *contacts*. Ceux-ci interviennent *via* des termes de self-énergie projetés sur les sous-espaces N_{C_R} et N_{C_L} des zones C_R et C_L. On peut écrire les identités suivantes :

$$G_C^r(z) = (P_{C_L} + P_{C_C} + P_{C_R})G_C^r(z)(P_{C_L} + P_{C_C} + P_{C_R}) \tag{3.54}$$

et :

$$\Gamma_L = P_{C_L}^{(N_{C_L})}\Gamma_L P_{C_L}^{(N_{C_L})} \tag{3.55}$$

$$\Gamma_R = P_{C_R}^{(N_{C_R})}\Gamma_R P_{C_R}^{(N_{C_R})} \tag{3.56}$$

On peut donc réécrire (3.53) comme :

$$\mathcal{T} = \mathrm{Tr}\Big[(P_{C_L}^{(N_{C_L})}\Gamma_L P_{C_L}^{(N_{C_L})})(P_{C_L}^{(N_{C_L})}G_C^r P_{C_R}^{(N_{C_R})})(P_{C_R}^{(N_{C_R})}\Gamma_R P_{C_R}^{(N_{C_R})}) \\ (P_{C_R}^{(N_{C_R})}G_C^a P_{C_L}^{(N_{C_L})})\Big] \tag{3.57}$$

En se servant des formules (3.46) pour modifier les termes $P_{C_L}^{(N_{C_L})}G_C^r P_{C_R}^{(N_{C_R})}$ et $P_{C_R}^{(N_{C_R})}G_C^a P_{C_L}^{(N_{C_L})}$, et en notant

$$P_{C_C}G_C^r(z)P_{C_C} = G_{C_C}^r(z) \tag{3.58}$$

$$P_{C_L}^{(N_{C_L})}H_C P_{C_C} = H_{C_L - C_C} \tag{3.59}$$

$$P_{C_C}H_C P_{C_R}^{(N_{C_R})} = H_{C_C - C_R} \tag{3.60}$$

On obtient finalement :

$$P_{C_L}^{(N_{C_L})}G_C^r P_{C_R}^{(N_{C_R})} = P_{C_L}^{(N_{C_L})}\tilde{G}_{C_L}^r(z)H_{C_L - C_C}G_{C_C}^r(z)H_{C_C - C_R}\tilde{G}_{C_R}^r(z)P_{C_R}^{(N_{C_R})} \tag{3.61}$$

$$P_{C_R}^{(N_{C_R})}G_C^a P_{C_L}^{(N_{C_L})} = P_{C_R}^{(N_{C_R})}\tilde{G}_{C_R}^a(z)H_{C_R - C_C}G_{C_C}^a(z)H_{C_C - C_L}\tilde{G}_{C_L}^a(z)P_{C_L}^{(N_{C_L})} \tag{3.62}$$

En introduisant ces termes dans la formule de Fisher-Lee et en se servant de permutations circulaires, on a

$$\mathcal{T} = \mathrm{Tr}\left[\Gamma_L G_C^r \Gamma_R G_C^a\right]$$

$$\mathcal{T} = \mathrm{Tr}\left[\tilde{\Gamma}_L G_{C_C}^r \tilde{\Gamma}_R G_{C_C}^a\right] \tag{3.63}$$

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}\left[\Gamma_L G^r_C \Gamma_R G^a_C\right] &= \mathrm{Tr}\left[\tilde{\Gamma}_L G^r_{C_C} \tilde{\Gamma}_R G^a_{C_C}\right] \\
\tilde{\Gamma}_L &= H_{C_C-C_L} \tilde{G}^a_{C_L} \Gamma_L \tilde{G}^r_{C_L} H_{C_L-C_C} \\
\tilde{\Gamma}_R &= H_{C_C-C_R} \tilde{G}^r_{C_R} \Gamma_R \tilde{G}^a_{C_R} H_{C_R-C_C}
\end{aligned}$$

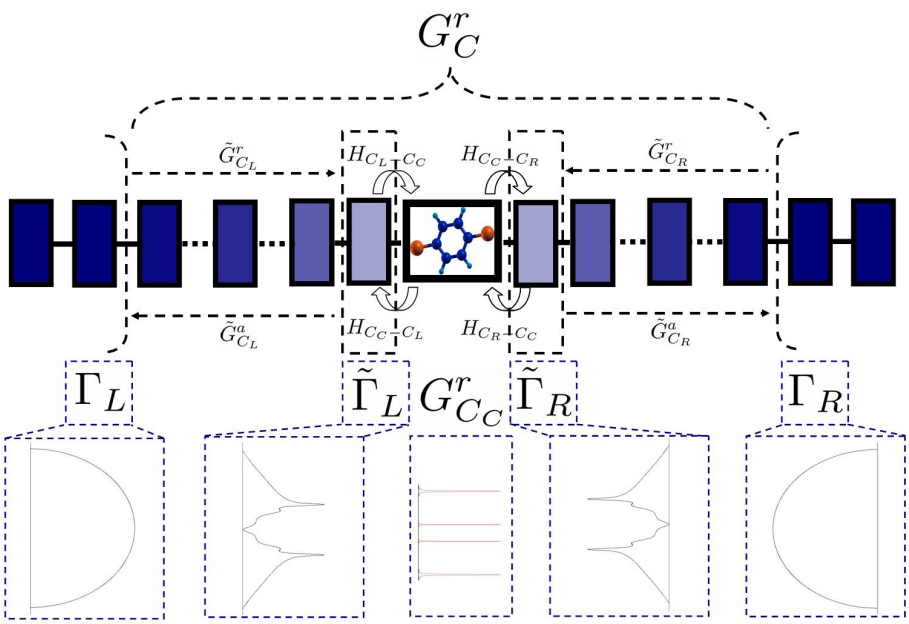


FIG. 3.7 – Récapitulatif des grandeurs utilisées dans les formules de Fisher-Lee et de Fisher-Lee généralisée. Dans cet exemple, les taux d'injection $\Gamma_{L/R}$ des contacts balistiques sont représentés schématiquement comme les taux d'injection d'un modèle à une bande métallique, tandis qu'ils sont « habillés »par les propagateurs effectifs $\tilde{G}^{r/a}_{C_{L/R}}$ pour donner les $\tilde{\Gamma}_{L/R}$, contenant ainsi les phénomènes de résistances de contact propres à la nature mésoscopique des *fils*. Ces taux d'injection renormalisés, associés aux niveaux moléculaires de la partie *conducteur* C_C permettent de calculer la transmittance exacte du système.

Où :

$$\tilde{\Gamma}_L = H_{C_C-C_L} \tilde{G}^a_{C_L} \Gamma_L \tilde{G}^r_{C_L} H_{C_L-C_C} \tag{3.64}$$

$$\tilde{\Gamma}_R = H_{C_C-C_R} \tilde{G}^r_{C_R} \Gamma_R \tilde{G}^a_{C_R} H_{C_R-C_C} \tag{3.65}$$

Cette formule (3.63) est formellement très semblable à celle de Fisher-Lee. Cependant, la fonction de Green totale est remplacée par sa projection dans le sous-espace C_C. Les *fils* balistiques « initiaux » L et R n'interviennent plus directement dans l'expression de la conductance, mais au travers des self-énergies sur les sous-espaces C_L et C_R, et des taux d'injection Γ_L et Γ_R, dans l'expression des $\tilde{\Gamma}_L$ et $\tilde{\Gamma}_R$. Ceux-ci constituent ce que nous appellerons les *taux d'injection renormalisés* par la présence des propagateurs des sous-espaces C_L et C_R (associés aux systèmes fictifs $C_L \oplus L$ et $C_R \oplus R$).

La formule (3.63) est le résultat central de cette section. Nous la désignerons par la suite sous le nom de *formule de Fisher-Lee généralisée*. Les grandeurs physiques qu'elle exploite sont récapitulées dans la figure (3.7).

3.4.5 Interprétation et discussion de la Formule de Fisher-Lee généralisée

La formule que nous venons d'obtenir permet de calculer la transmittance au travers du système effectif défini par la procédure de récursion. Elle fait intervenir une zone *conducteur* C_C de structure quelconque reliée à des *contacts* balistiques L et R par l'intermédiaire de taux

d'injection renormalisés par la présence des zones C_L et C_R. Ces deux dernières zones sont celles où s'exercent les mécanismes de résistance de contact, reliant le faible nombre d'états de la zone *conducteur* au continuum des *contacts*.

Si l'on analyse chacune des grandeurs en détail, on voit que seules les fonctions de Green de la zone *conducteur* $G^{r/a}_{C_C}$ font intervenir la présence des 2 côtés de la jonction. En effet, les $\Gamma_{L/R}$ sont obtenus à partir de fonctions de Green de systèmes fictifs ne faisant intervenir que les parties L/R isolées, tandis que les $\tilde{\Gamma}_{L/R}$ ajoutent aux $\Gamma_{L/R}$ les propagateurs $\tilde{G}^{r/a}_{C_{L/R}}$ qui nécessitent les systèmes fictifs $L \oplus C_L/R \oplus C_R$ isolés. Les $\tilde{\Gamma}_{L/R}$ peuvent être vus comme des taux d'injection renormalisés par la présence des *fils*. Ainsi, si l'on s'intéresse au couplage d'un état délocalisé des contacts avec un état localisé de la zone *conducteur* C_C, les taux d'injection venant des contacts sont « habillés » par les états des *fils* mésoscopiques.

L'aspect le plus frappant de la formule de Fisher-Lee généralisée est sans aucun doute sa ressemblance formelle avec la formule de Fisher-Lee. En plus d'ultérieures considérations théoriques, cette analogie assure d'ores et déjà la facilité d'implémentation et d'intégration de notre méthode dans les codes de transport déjà existants. De plus, le fait d'obtenir une formule formellement semblable est finalement logique si l'on se rappelle qu'il est possible de dériver la formule de Fisher-Lee à partir de la variation du nombre de particules dans la zone *conducteur* du dispositif (cf. chapitre 1.3.3). Les seules conditions sur la taille de cette zone *conducteur* étaient que l'intégralité du courant la traverse. Sa ligne de démarcation avec les *fils* est, une fois ces conditions remplies, arbitraire. La formule définissant les $\tilde{\Gamma}_{L/R} = H_{C_C - C_{L/R}} \tilde{G}^r_{C_{L/R}} \Gamma_{L/R} \tilde{G}^a_{C_{L/R}} H_{C_{L/R} - C_C}$ et sa similitude avec une formule de changement de base ($\tilde{S} = P^\dagger S P$) peuvent être vues comme l'expression exacte de l'effet de la modification de cette ligne de démarcation sur l'expression de la conductance.

Au delà de la ressemblance formelle, il est particulièrement notable que la formule de Fisher-Lee généralisée fasse apparaître explicitement des grandeurs propres à chacune des 5 zones définies par le formalisme de Landauer : Les *contacts* interviennent ainsi au travers des $\Gamma_{L/R}$, les *fils via* les propagateurs effectifs $\tilde{G}^{r/a}_{C_{L/R}}$, et la zone *conducteur* par l'intermédiaire de $G^{r/a}_{C_C}$. Cette formule constitue donc, à l'image des idées développées tout au long de ce chapitre, une définition de la conductance plus proche des idées originales du formalisme de Landauer qui faisaient intervenir 5 zones en regard des 3 de la formule de Fisher-Lee.

À noter le fait qu'une dérivation similaire dans le cas de la transmittance généralisée de la formule de Meir & Wingreen est impossible, quand bien même les pertes et les créations de particules sont restreintes à la zone *conducteur* C_C. En effet, l'opérateur supplémentaire Λ, intervenant dans l'expression de la transmittance généralisée d'un système interagissant, est défini comme les rapports entre l'intensité du couplage avec les contacts et celle des interactions, et est donc défini sur l'ensemble de la zone C. Les restrictions sur les produits de matrices appliquées dans l'équation (3.57) n'ont alors plus cours. La seule partie cohérente du transport interagissant est en revanche calculable par cette formule généralisée.

Si le développement théorique de notre méthode peut être considéré comme terminé à ce point du chapitre, les sections suivantes insistent sur les principes, les avantages et parfois les difficultés de l'implémentation pratique d'une telle méthode.

3.5 Implémentation pratique

3.5.1 Calcul des $\Gamma_{L/R}$ et $\Sigma_{L/R}$

Au paragraphe (3.3.3), nous avons défini ce que nous entendions par convergence sur les matrices de récursion. La convergence sur les valeurs propres des matrices $A_{(n)}(i,j)$ nous indique ainsi que nous avons atteint le régime balistique (même si les termes de phase arbitraires peuvent faire varier les autres éléments de matrice), et que nous considérons des états appartenant aux *contacts*.

Si cette considération reste exacte, la détermination des valeurs des $\Gamma_{L/R}$ et $\Sigma_{L/R}$ associées aux matrices $A_{(n)}(i,j)$ et $B_{(n)}(i,j)$ des contacts n'est cependant pas aussi simple. Le calcul des $\Gamma_{L/R}$ et $\Sigma_{L/R}$ peut être d'ailleurs considéré comme un point encore partiellement inachevé dans le calcul de la conductance par notre méthode.

Nous avons, durant ce travail, exploré trois voies dans la détermination de ces valeurs : Par la méthode des matrices de transfert [74, 75, 76, 77], par terminaison analytique, et par récursion scalaire dans le sous-espace de récursion matricielle. Si seule la dernière nommée offre une approche générale et systématique, sa précision laisse à désirer. Les deux autres méthodes mènent à des caractéristiques de conductance plus lissées, mais leur application est restreinte à certains types de système. Nous donnons ici un aperçu des trois approches, et de leurs domaines respectifs d'applicabilité.

Si une méthode systématique de détermination précise des $\Gamma_{L/R}$ et $\Sigma_{L/R}$ reste encore manquante à l'heure actuelle et demeure la principale difficulté d'usage de la méthode exposée dans ce chapitre, il est important de se souvenir que le problème reste infiniment plus simple que le problème de calcul de résistance de contact originel, et que des terminaisons approchées sont très aisées à réaliser.

3.5.1.1 Méthode des matrices de transfert

Dans le cas où les $A_{(n)}(i,j)$ et $B_{(n)}(i,j)$ forment, à partir d'un n suffisamment grand, une chaîne périodique pour *l'ensemble* de leurs coefficients (et que l'on peut ainsi définir des $A^{\infty}_{L/R}(i,j)$ et $B^{\infty}_{L/R}(i,j)$), il est possible d'utiliser la méthode des matrices de transfert. Celle-ci s'attache à déterminer les Self-énergies à partir des matrices $\bar{T}_L$ et T_R des équations suivantes :

$$\begin{aligned}
\Sigma_L &= H_{C_L-L}\frac{1}{z-A^{\infty}_L-B^{\infty\dagger}_L\bar{T}_L}H_{L-C_L}\\
\Sigma_R &= H_{C_R-R}\frac{1}{z-A^{\infty}_R-B^{\infty\dagger}_R T_R}H_{R-C_R}
\end{aligned}$$

Où les matrices de transfert $\bar{T}_L$ et T_R sont définies à partir de sommations sur des éléments tirés de l'inversion de la matrice $z-A_{L/R}$ et définis par des procédures récursives :

$$\begin{aligned}
T_{L/R} &= t^0_{L/R}+\tilde{t}^0_{L/R}t^1_{L/R}+\tilde{t}^0_{L/R}\tilde{t}^1_{L/R}t^2_{L/R}+\ldots+\tilde{t}^0_{L/R}\tilde{t}^1_{L/R}\tilde{t}^2_{L/R}\cdots t^n_{L/R}\\
\bar{T}_{L/R} &= \tilde{t}^0_{L/R}+t^0_{L/R}\tilde{t}^1_{L/R}+t^0_{L/R}t^1_{L/R}\tilde{t}^2_{L/R}+\ldots+t^0_{L/R}t^1_{L/R}t^2_{L/R}\cdots\tilde{t}^n_{L/R}
\end{aligned}$$

Avec

$$\begin{aligned}
t^i_{L/R} &= \frac{(t^{i-1}_{L/R})^2}{I-t^{i-1}_{L/R}\tilde{t}^{i-1}_{L/R}-\tilde{t}^{i-1}_{L/R}t^{i-1}_{L/R}}\\
\tilde{t}^i_{L/R} &= \frac{(\tilde{t}^{i-1}_{L/R})^2}{I-t^{i-1}_{L/R}\tilde{t}^{i-1}_{L/R}-\tilde{t}^{i-1}_{L/R}t^{i-1}_{L/R}}\\
t^0_{L/R} &= \frac{1}{z-A^{\infty}_{L/R}}B^{\infty}_{L/R}\\
\tilde{t}^0_{L/R} &= \frac{1}{z-A_{L/R}}^{\infty}B^{\infty\dagger}_{L/R}
\end{aligned}$$

Cette méthode, utilisée dans de nombreux codes de transport, offre une très bonne précision et une convergence exponentielle en fonction du nombre d'itération sur les t^i et $\tilde{t}^i$. Bien que l'algorithmie en soit optimisée, il est possible de la dériver à partir des idées exposées dans la section (3.5.2), au prix du postulat de matrices $A^{\infty}_{L/R}$ et $B^{\infty}_{L/R}$ constantes.

On préfèrera donc cette méthode dans les cas où l'ensemble des coefficients des matrices $A_{(n)}$ et $B_{(n)}$ convergent. Ce qui n'est cependant pas vérifié dans le cas général.

3.5.1.2 Méthode de récursion scalaire

Une autre approche est alors de considérer que si le problème de la détermination des $\Gamma_{L/R}$ et $\Sigma_{L/R}$ vient des termes de phase arbitraires apparaissant dans la procédure de récursion matricielle, une procédure scalaire doit permettre une convergence des coefficients. On procède alors

au calcul de $\Sigma_{L/R}$ en faisant une procédure de récursion scalaire dans le sous-espace défini par la récursion matricielle.

Comme $\Sigma_{L/R}$ est une matrice de taille $d_{C_{L/R}} \times d_{C_{L/R}}$, on doit calculer $d^2_{C_{L/R}}$ coefficients. Pour cela, on définit deux chaînes de matrices $A^{(n)}_{L/R}$ et $B^{(n)}_{L/R}$ à partir des dernières itérations du calcul de récursion matricielle, convergées mais à coefficients non constants, où les états $|\psi^{i=1,d_{C_{L/R}}}_{L/R\ ,\ (n)}\rangle$ forment une base orthonormée du sous-espace $(n)_{L/R}$. Si, reprenant le même type de conventions que dans la figure (3.6), le sous-espace $(1)_{L/R}$ est le sous-espace couplé aux parties $C_{L/R}$, on doit calculer la fonction de Green du système fictif L ou R isolé projetée sur ce sous-espace. En effet

$$\begin{aligned}
\Sigma_L &= H_{C_L-L}\tilde{G}_L(z)H_{L-C_L} \\
&= H_{C_L-L}P^{(1)}_L\tilde{G}_L(z)P^{(1)}_L H_{L-C_L} \\
\Sigma_R &= H_{C_R-R}\tilde{G}_R(z)H_{R-C_R} \\
&= H_{C_R-R}P^{(1)}_R\tilde{G}_R(z)P^{(1)}_R H_{R-C_R}
\end{aligned}$$

On doit donc déterminer l'ensemble des $d^2_{C_{L/R}}$ coefficients $\langle\psi^{i=1,d_{C_{L/R}}}_{L/R\ ,\ (1)}|\tilde{G}_{L/R}(z)|\psi^{j=1,d_{C_{L/R}}}_{L/R\ ,\ (1)}\rangle$.

On procède alors à $d^2_{C_{L/R}}$ calculs de récursion scalaire dans le système fictif des chaînes de récursion matricielle $A^{(n)}_{L/R}$ et $B^{(n)}_{L/R}$. Chacun des calculs va permettre de déterminer quels sont les états couplés aux $d^2_{C_{L/R}}$ états suivants :

$$\begin{aligned}
&|\psi^i_{L/R\ ,\ (1)}\rangle \quad \text{pour} \quad i \in \left[1, d_{C_{L/R}}\right] \ , \\
&\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\psi^i_{L/R\ ,\ (1)}\rangle + |\psi^j_{L/R\ ,\ (1)}\rangle\right) \quad \text{pour} \quad i \in \left[1, d_{C_{L/R}}\right] \quad \text{et} \quad i < j \leq d_{C_{L/R}} \ , \\
&\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\psi^k_{L/R\ ,\ (1)}\rangle + i|\psi^l_{L/R\ ,\ (1)}\rangle\right) \quad \text{pour} \quad k \in \left[1, d_{C_{L/R}}\right] \quad \text{et} \quad k < l \leq d_{C_{L/R}}
\end{aligned}$$

Une fois en possession de ces $d^2_{C_{L/R}}$ chaînes de récursion scalaire (dont la convergence est en principe rapide puisque les sous-espaces définis par la récursion matricielle ont des coefficients $A^{(n)}_{L/R}$ et $B^{(n)}_{L/R}$ convergés), on peut calculer les éléments de la fonction de Green $\tilde{G}_{L/R}(z)$ de la forme :

$$\begin{aligned}
\tilde{G}^{n,n}_{L/R}(z) &= \langle\psi^n_{L/R\ ,\ (1)}|\tilde{G}_{L/R}(z)|\psi^n_{L/R\ ,\ (1)}\rangle \\
\tilde{G}^{m+n,m+n}_{L/R}(z) &= \frac{1}{2}\left(\langle\psi^m_{L/R\ ,\ (1)}| + \langle\psi^n_{L/R\ ,\ (1)}|\right)\tilde{G}_{L/R}(z)\left(|\psi^m_{L/R\ ,\ (1)}\rangle + |\psi^n_{L/R\ ,\ (1)}\rangle\right) \\
\tilde{G}^{m-in,m+in}_{L/R}(z) &= \frac{1}{2}\left(\langle\psi^m_{L/R\ ,\ (1)}| - i\langle\psi^n_{L/R\ ,\ (1)}|\right)\tilde{G}_{L/R}(z)\left(|\psi^m_{L/R\ ,\ (1)}\rangle + i|\psi^n_{L/R\ ,\ (1)}\rangle\right)
\end{aligned}$$

Pour obtenir ces éléments, on procède comme suit : si l'on note $a^p_{(i)}$ et $b^p_{(i)}$ les coefficients scalaires obtenus lors d'une récursion scalaire où l'état initial est l'état p, il est possible de montrer que :

$$\tilde{G}^{p,p}(z) = \frac{1}{z - a^p_{(1)} - (b^p_{(1)})^2\tilde{G}^{p,p}_2(z)}$$

Où $\tilde{G}^{p,p}_2(z)$ est la fonction de Green d'un système fictif privé du sous-espace (1). Avec

$$\tilde{G}^{p,p}_2(z) = \frac{1}{z - a^p_{(2)} - (b^p_{(2)})^2\tilde{G}^{p,p}_3(z)}$$

En continuant ce raisonnement, on obtient alors un développement en fraction continue de $\tilde{G}^{p,p}(z)$:

$$\begin{aligned}
\tilde{G}^{p,p}(z) &= \frac{1}{z - a^p_{(1)} - \frac{(b^p_{(1)})^2}{z - a^p_{(2)} - \frac{(b^p_{(2)})^2}{\cdots}}} \\
\tilde{G}^{p,p}(z) &= f\left(\tilde{G}^{p,p}_2(z) = f\left(\tilde{G}^{p,p}_3(z) = \cdots\right)\right)
\end{aligned}$$

Le problème est alors de terminer la fraction continue. Ceci se fait très simplement en posant $\tilde{G}_N^{p,p}(z) = \tilde{G}_{N+1}^{p,p}(z)$ et $a_{(i)}^p = a_{(\infty)}^p$ et $b_{(\infty)}^p$, ce qui correspond simplement à la convergence dans le cas scalaire.

On a alors :

$$\tilde{G}_N^{p,p}(z)(z) \quad = \quad \frac{1}{z - a_{(\infty)}^p - (b_{(\infty)}^p)^2 \tilde{G}_N^{p,p}(z)}$$

Ce qui conduit à une équation du second degré où $\tilde{G}_N^{p,p}(z)$ est la racine de partie imaginaire négative qui existe toujours dans le spectre $]\, a_{(\infty)}^p - 2b_{(\infty)}^p, a_{(\infty)}^p + 2b_{(\infty)}^p\,[$. Une fois $\tilde{G}_N^{p,p}(z)$ connue, il suffit simplement de remonter la fraction continue pour obtenir $\tilde{G}^{p,p}(z)$.

On veut maintenant disposer des $\langle \psi_{L/R\ ,\ (1)}^i | \tilde{G}_{L/R}(z) | \psi_{L/R\ ,\ (1)}^j \rangle$.à partir de la connaissance des $\tilde{G}_{L/R}^{n,n}(z)$, des $\tilde{G}_{L/R}^{m+n,m+n}(z)$ et des $\tilde{G}_{L/R}^{m+in,m+in}(z)$ que l'on vient de calculer. Ceci peut se faire à partir des identités suivantes :

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{L/R\ ,\ (1)}^m | \tilde{G}_{L/R}(z) | \psi_{L/R\ ,\ (1)}^m \rangle &= \tilde{G}_{L/R}^{m,m}(z) \\
\langle \psi_{L/R\ ,\ (1)}^m | \tilde{G}_{L/R}(z) | \psi_{L/R\ ,\ (1)}^{n>m} \rangle &= \frac{1}{2}\Big((\tilde{G}_{L/R}^{m+n,m+n}(z) - \tilde{G}_{L/R}^{m,m}(z) - \tilde{G}_{L/R}^{n,n}(z)) \\
&\quad -i(\tilde{G}_{L/R}^{m-in,m+in}(z) - \tilde{G}_{L/R}^{m,m}(z) + \tilde{G}_{L/R}^{n,n}(z)) \Big) \\
\langle \psi_{L/R\ ,\ (1)}^m | \tilde{G}_{L/R}(z) | \psi_{L/R\ ,\ (1)}^{n<m} \rangle &= \frac{1}{2}\Big((\tilde{G}_{L/R}^{m+n,m+n}(z) - \tilde{G}_{L/R}^{m,m}(z) - \tilde{G}_{L/R}^{n,n}(z)) \\
&\quad +i(\tilde{G}_{L/R}^{m-in,m+in}(z) - \tilde{G}_{L/R}^{m,m}(z) + \tilde{G}_{L/R}^{n,n}(z)) \Big)
\end{aligned}$$

On est alors en mesure de calculer les $\Sigma_{L/R}$ et $\Gamma_{L/R}$.

Si cette méthode est la plus générale dans son principe -pouvant s'appliquer à tout type de $A_{(n)}$ et $B_{(n)}$-, des instabilités numériques apparaissent souvent, rendant les caractéristiques de conductance bruitées. La terminaison de la chaîne de récursion scalaire devient alors décisive dans la caractéristique de conductance obtenue, et cette terminaison doit être faite avec une très grande précision, *i.e.* avec une grande convergence sur l'étape de récursion scalaire préalable. Cependant, le nombre d'états sur lesquels faire cette récursion scalaire est, lui, fixé par le nombre de sous-espaces obtenus en récursion matricielle. Cela a pour conséquence de faire augmenter le nombre d'étapes de récursion matricielle requises.

Cette méthode ne permet donc pas une bonne précision numérique et alourdit le calcul de récursion matricielle. On restreindra donc son utilisation aux cas où la description par les autres méthodes aurait échoué.

3.5.1.3 Terminaison analytique

La méthode de récursion scalaire aura en revanche permis de mettre en évidence le fait que les fonctions de Green $\tilde{G}_{L/R}(z)$ obtenues pouvaient parfois s'approximer par celles d'une somme de canaux indépendants. Cela a permis dans de nombreux cas de justifier le remplacement des $\Sigma_{L/R}$ et $\Gamma_{L/R}$ par des fonctions analytiques, bien plus lissées et précises que les précédentes.

En effet, dans certains cas et en particulier dans les systèmes métalliques, il est possible de considérer que les canaux effectifs de conduction sont, au niveau des *contacts*, essentiellement des canaux découplés. La fonction de Green d'un système de canaux découplés correspond simplement à une somme de modèles à 1 bande métallique, et est donc aisément calculable analytiquement. Elle est en fait équivalente à la précédente si l'on fixe $a_{(n)}$ et $b_{(n)}$ à des valeurs choisies.

Dans tous les exemples que nous avons traités jusqu'ici (cf. 4.4), il a toujours été possible d'approximer la fonction de Green projetée en surface par cette méthode. Cependant, son applicabilité à des systèmes quelconques reste encore à prouver, en particulier dans les systèmes semiconducteurs.

3.5.2 Calcul des $\tilde{\Gamma}_{L/R}$ et $\tilde{\Sigma}_{L/R}$

En plus de permettre de diviser la zone centrale C en 3 parties (et donc le coût calculatoire par un facteur $10-30$ si l'on calcule les fonctions de Green par inversion directe), la structure tri-diagonale par blocs du Hamiltonien permet aussi de grandement faciliter le calcul des $\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)$. Ces grandeurs interviennent non seulement dans le calcul des taux d'injection renormalisés, mais aussi dans le calcul des termes de Self-énergies dans la fonction de Green $G_{C_C}(z)$.

Bien que ce point ne soit formellement développé qu'en annexe (A), il est possible de transformer l'inversion des matrices $\tilde{H}_{C_{L/R}}$ de dimensions $N_{C_{L/R}} \times d_{C_{L/R}}$, où $d_{C_{L/R}}$ est la taille du sous-espace de récursion, en $N^2_{C_{L/R}}$ produits de matrices de dimensions $d_{C_{L/R}}$.

Les $\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)$ interviennent dans le calcul des taux d'injection renormalisés $\tilde{\Gamma}_{L/R}$, au travers de leurs termes hors diagonaux $P^{(1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}$ et $P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)P^{(1)}_{C_{L/R}}$, ainsi que dans le calcul des termes de Self-énergies dans la fonction de Green $G_{C_C}(z)$. Dans le dernier cas, seul le terme diagonal $P^{(1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)P^{(1)}_{C_{L/R}}$ joue un rôle.

La détermination de ces 3 termes plutôt que de l'ensemble des fonctions de Green va considérablement diminuer la demande calculatoire, le tout permettant en plus la prise en compte de la structure tridiagonale par blocs du Hamiltonien.

On rappelle que

$$\tilde{G}_{C_{L/R}}(z) = \frac{P^{C_{L/R}}}{P^{C_{L/R}}(z-H)P^{C_{L/R}}}$$

Où H est un Hamiltonien effectif contenant les Self-énérgies $\Sigma_{L/R}$. Si l'on s'intéresse à l'élément de matrice diagonal de la fonction de Green $P^{(1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)P^{(1)}_{C_{L/R}}$, on peut démontrer que :

$$P^{(1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_R}(z)P^{(1)}_{C_{L/R}} = \frac{P^{(1)}_{C_{L/R}}}{P^{(1)}_{C_{L/R}}(z-H)P^{(1)}_{C_{L/R}} - P^{(1)}_{C_{L/R}}HP^{(2)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1)}(z)P^{(2)}_{C_{L/R}}HP^{(1)}_{C_{L/R}}}$$

Où $\tilde{G}_{C_{L/R}-(1)}(z)$ est la fonction de Green d'un système fictif composé du sous-espace $C_{L/R}$ privé du sous-espace $(1)_{C_{L/R}}$.

De la même façon

$$\begin{aligned} P^{(2)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1)}(z)P^{(2)}_{C_{L/R}} &= \frac{P^{(2)}_{C_{L/R}}}{P^{(2)}_{C_{L/R}}(z-H)P^{(2)}_{C_{L/R}} - P^{(2)}_{C_{L/R}}HP^{(3)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1)-(2)}(z)P^{(3)}_{C_{L/R}}HP^{(2)}_{C_{L/R}}} \\ &= f\left(\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,2)}(z)\right) \end{aligned}$$

Où $\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,2)}(z)$ est la fonction de Green d'un système fictif composé du sous-espace $C_{L/R}$ privé des sous-espaces $(1)_{C_{L/R}}$ et $(2)_{C_{L/R}}$.

Comme,

$$P^{(n)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,\cdots,n-1)}(z)P^{(n)}_{C_{L/R}} = f\left(\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,\cdots,n)}(z)\right)$$

En bout de chaîne, on devra calculer la fonction de Green $P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_R-(1,\cdots,N_{C_{L/R}}-1)}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}$ qui sera simplement égale à :

$$P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,\cdots,N_{C_{L/R}}-1)}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}} = \frac{P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}}{P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}(z-H)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}}$$

La solution de cette équation peut en pratique être obtenue par inversion de la restriction du Hamiltonien dans le sous-espace $(N_{C_{L/R}})_{C_{L/R}}$. Cette matrice est de taille $d_{C_{L/R}} \times d_{C_{L/R}}$

généralement négligeable devant la taille de la matrice H initiale. Une fois obtenue la fonction de Green $\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,\cdots,N_{C_{L/R}}-1)}(z)$, on est en mesure d'itérer $N_{C_{L/R}}-1$ fois pour obtenir la grandeur $P^{(1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)P^{(1)}_{C_{L/R}}$ nécessaire à l'expression des $\tilde{\Sigma}_{L/R}$.

Si l'on veut maintenant obtenir des grandeurs de la forme $P^{(1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}$, on peut démontrer que :

$$P^{(1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}} = P^{(1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)P^{(1)}_{C_{L/R}}HP^{(2)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1)}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}$$

Et que :

$$P^{(n)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,\cdots,n-1)}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}} = P^{(n)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,\cdots,n-1)}(z)P^{(n)}_{C_{L/R}}HP^{(n+1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,\cdots,n-1)}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}$$

En bout de chaîne, l'élément de matrice $P^{(N_{C_{L/R}}-1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,\cdots,N_{C_{L/R}}-2)}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}$, sera fonction uniquement de $P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,\cdots,N_{C_{L/R}}-1)}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}$ et de $P^{(N_{C_{L/R}}-1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}-(1,\cdots,N_{C_{L/R}}-2)}(z)P^{(N_{C_{L/R}}}$ qui sont 2 termes diagonaux calculés au paragraphe précédent.

Il suffira donc d'itérer $N_{C_{L/R}}-2$ fois pour obtenir le terme $P^{(1)}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}$ nécessaire à l'expression des $\tilde{\Gamma}_{L/R}$, le terme $P^{(N_{C_{L/R}})}_{C_{L/R}}\tilde{G}_{C_{L/R}}(z)P^{(1)}_{C_{L/R}}$ s'obtenant de façon identique.

Nous sommes donc désormais en mesure de calculer les $\tilde{\Gamma}_{L/R}$ et $\tilde{\Sigma}_{L/R}$ par des produits de matrices de taille $d_{C_{L/R}}\times d_{C_{L/R}}$. La méthode développée dans ce paragraphe est exacte dans son principe, et génère en pratique un bruit numérique beaucoup plus faible qu'une inversion directe du hamiltonien total H. A titre d'exemple, l'application de ces transformations a permis un gain d'un facteur 30000 sur le temps de calcul dans les systèmes étudiés au chapitre 4.4, rendant le coût calculatoire du problème de transport généralement négligeable.

3.5.3 Calcul des $G^{r/a}_{C_C}$

Une fois en possession des $\tilde{\Sigma}_{L/R}$, nous sommes en mesure de calculer les fonctions de Green de la zone *conducteur*. Ce calcul peut se faire de différentes manières. La méthode « standard » est bien entendu l'inversion directe. Celle-ci est d'autant plus légitime que la taille de la zone *conducteur* C_C est en général réduite.

Cependant, nous mentionnons ici une autre possibilité, utilisée lors de ce travail. En effet, nous avons jusqu'ici fait l'économie de définir une structure interne au sous-espace C_C. Dans certains cas, il est cependant possible de définir une structure en forme de chaîne $1D$, dont seules les extrémités sont couplées aux *fils*. Ce sera par exemple le cas pour l'étude du transport dans un nano-fil, un nano-ruban, ou *a fortiori* un brin d'ADN.

Dans ce cas, il sera possible d'utiliser la même méthode que pour les $\tilde{G}_{L/R}(z)$, sachant que la formule de Fisher-Lee généralisée ne requiert la connaissance que de l'élément de matrice $P^{(L)}_{C_C}G^r_{C_C}(z)P^{(R)}_{C_C}$ et de son conjugué $P^{(R)}_{C_C}G^a_{C_C}(z)P^{(L)}_{C_C}$, où les $P^{(L/R)}_{C_C}$ sont les projecteurs sur les sous-espaces de C_C couplés aux parties L/R.

En dépit du fait que l'applicabilité de cette méthode soit moins grande que celle de l'inversion directe, il faut noter que le calcul est d'ordre N (contre N^3 dans le cas de l'inversion directe) avec la taille de la zone *conducteur*, permettant ainsi de traiter des systèmes beaucoup plus grands. Cette méthode se montrera d'ailleurs précieuse dans le calcul des oscillations de Fabry-Perot dans les nano-rubans de graphène.

3.6 Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, développé une nouvelle approche exacte du calcul des résistances de contact, fondée sur une généralisation du concept de canal de Landauer en canal effectif de conduction. Cette approche est générale et peut en principe s'appliquer à tout système dont le Hamiltonien est exprimé sur une base locale orthonormée.

Notre approche permet un calcul exact des canaux effectifs de conduction, par la méthode de la récursion matricielle. Les coefficients de la récursion matricielle définissent l'ensemble des *fils* ainsi que des *contacts* du formalisme de Landauer. Les deux calculs de récursion nécessaires à l'obtention de ceux-ci de part et d'autre de la zone *conducteur* permettent de définir un système effectif de dimension en pratique très faible comparée à celle de l'espace de Hilbert complet, sans pour autant constituer une approximation.

De plus, dans le cas du transport non-interagissant, nous nous sommes basés sur la structure unidimensionnelle des chaînes de récursion pour dériver une formule de Fisher-Lee généralisée. Cette formule permet, d'une part, une interprétation physique plus conforme à la formulation de Landauer que la formule de Fisher-Lee initiale, ainsi qu'un coût calculatoire drastiquement réduit, tout en offrant une analogie formelle très forte.

Sur le plan de l'implémentation pratique, cette méthode est parfaitement compatible avec les schémas de calcul de la structure électronique, que ceux-là soient *ab initio* ou liaisons fortes.

Sur le plan du coût calculatoire, cette méthode requiert, une fois le Hamiltonien connu, de faire 2 calculs supplémentaires que sont les calculs des canaux effectifs à « droite »et à « gauche »de la nano-jonction, avant de procéder au calcul de la conductance. Ces deux calculs sont d'ordre N avec la dimension de l'espace de Hilbert total ϵ_{tot}, et varient en n_{eff}^2 où n_{eff} est le nombre de canaux effectifs. Ce surcoût calculatoire est aisément compensé par les conséquences sur le calcul de la conductance, de la structure unidimensionnelle des chaînes de récursion. Cette structure permet ainsi un calcul de conductance d'ordre N vis-à-vis de la taille du système *fil-conducteur-fil*, et varie en n_{eff}^2.

La faiblesse actuelle de la méthode réside principalement dans le calcul des $\Sigma_{L/R}$ et $\Gamma_{L/R}$ des *contacts*, à partir de coefficients de récursion certes convergés mais non-constants. La résolution de ces difficultés, par exemple au travers des voies proposées plus haut, permettrait immédiatement un usage très aisé par l'ensemble de la communauté, y compris les non-spécialistes.

Cette approche sera appliquée au chapitre suivant, dans le cadre des nano-rubans de graphène. Elle permettra entre autres choses une mise en évidence d'effets de résistance de contact qui n'étaient pas calculables par les méthodes traditionnelles.

Chapitre 4

Transport électronique dans le Graphène

4.1 Introduction

Nous présentons, dans ce chapitre, les résultats de deux études, portant sur les propriétés de transport du graphène. La première se consacre à l'explication des propriétés de magnéto-transport du graphène épitaxié, tandis que la seconde traite de la transmission des constrictions nanométriques à base de graphène.

Si cette thèse portait jusqu'ici sur des aspects théoriques et méthodologiques du transport quantique, le présent chapitre se consacre entièrement à l'étude des propriétés de transport de ce matériau, synthétisé pour la première fois en 2004. Le début de ce travail de thèse coïncide ainsi avec les premières synthèses expérimentales de ce matériau, et avec le formidable engouement de la communauté qui s'en est suivi.

La découverte d'un nouvel allotrope du carbone, que cela fût dans le cas des fullerènes ou des nanotubes, a toujours été un événement majeur pour la communauté scientifique. En effet, en plus des formes « naturelles » que sont le graphite et le diamant, l'enthousiasme associé à la découverte des fullerènes en 1985 puis des nanotubes en 1991, a été renforcé par le fait que les formes carbonées ont jusqu'ici toujours présenté des propriétés remarquables et étonnantes, qu'elles soient électroniques, mécaniques ou autres. Sur ce point, le graphène n'a pas dérogé à la règle, ayant présenté dès sa synthèse des propriétés de cohérence remarquables ainsi que des mobilités électroniques très importantes, auxquelles s'ajoute en 2006 l'observation de l'effet Hall quantique anormal à température ambiante.

Le graphène présente l'originalité d'avoir eu ses propriétés étudiées depuis de nombreuses années avant sa synthèse. Les premiers calculs sont ainsi dus à Wallace en 1947, qui cherchait alors à dériver la structure électronique du graphite à partir de celles de ses feuillets individuels, les plans de graphène. De même, les travaux sur les nanotubes et les fullerènes avaient entrainé dans leur sillage des études sur leur forme sans courbure, celle de plans de graphène adjoints de conditions périodiques.

Dans ce contexte, la synthèse de ce matériau bi-dimensionnel, que l'on croyait jusqu'alors impossible pour des raisons de stabilité thermodynamique, a été un véritable coup de tonnerre dans la communauté. En effet, les résultats théoriques précédents avaient déjà mis en évidence que les électrons dans le graphène présentaient la particularité d'obéir à une relation de dispersion linéaire. Celle-ci leur confère des propriétés intrigantes et contre-intuitives, aux analogies fortes avec la physique des hautes énergies et l'électrodynamique quantique. Bien que la vitesse des électrons ($10^6 m.s^{-1}$) dans le graphène n'en fasse pas des particules relativistes, l'équation effective d'un électron à proximité de l'énergie de Fermi présente ainsi une ressemblance formelle avec l'équation de Dirac de particules de masse nulle. Celle-ci est, de plus, particulièrement aisée à dériver dans une cellule élémentaire ne contenant que deux orbitales. L'ensemble de ces attributs font du graphène un formidable terrain de jeu pour le monde de la physique théorique.

De plus, la nature surfacique du graphène laisse présager de la fabrication de dispositifs pouvant exploiter les propriétés précédentes. Le graphène présente ainsi l'avantage intuitif, en

regard des nanotubes et des fullerènes, de pouvoir s'intégrer avec plus de facilité aux processus de lithographie actuels. Dans ce contexte, les longueurs de cohérence très importantes du matériau font rejaillir les rêves d'une électronique cohérente, attirant l'attention et les efforts du monde de la physique appliquée.

C'est donc tout naturellement que nous nous sommes orientés vers l'étude des propriétés de transport de ce matériau.

Nous avons eu la chance, lors de ce travail, de bénéficier de fortes collaborations déjà existantes au sein du groupe, avec l'un des groupes pionniers de la synthèse du graphène, à savoir l'équipe de Walt de Heer au Georgia Institute of Technology, à Atlanta. Ce groupe a développé une des deux voies « historiques » de synthèse du graphène, à savoir celle de l'épitaxie sur des substrats de carbure de silicium, l'autre étant l'exfoliation par clivage micro-mécanique. Si le système obtenu par épitaxie présente un grand nombre de propriétés communes avec l'abstraction théorique d'un plan de graphène isolé, ses propriétés de transport montrent des différences notables avec celles d'échantillons obtenus par exfoliation.

Notre première étude intervient dans ce contexte de compréhension des propriétés de magnéto-transport expérimentales du graphène épitaxié. En sus des collaborations avec le groupe d'Atlanta, elle a bénéficié des expertises, au sein de l'Institut Néel, concernant les propriétés électronique et structurale du graphène épitaxié. Elle a permis d'expliquer qualitativement les comportements principaux observés dans ce système complexe.

Dans un second temps, notre travail s'est concentré sur la prédiction de la conductance de dispositifs nanométriques à base de graphène. L'originalité de notre étude provient du fait, qu'en plus de plusieurs types de constrictions nanométriques, nous avons étudié les effets de résistance de contact dans de tels dispositifs. Ce travail a constitué une première application de notre méthode de calcul des résistances de contact. Elle a permis de montrer qu'en dépit de l'homogénéité chimique des contacts et des dispositifs nanométriques, l'injection des électrons dans ceux-ci tient encore un rôle central dans la caractéristique de conductance, et donne naissance à une physique très riche.

Les deux parties de notre travail, magnéto-transport sur le graphène épitaxié et transport dans les nano-constrictions, sont complètement séparées, et peuvent être lues de façon indépendante.

Après une rapide introduction expliquant les propriétés électroniques du graphène isolé qui seront nécessaires à la suite de l'étude, nous donnons un bref aperçu du contexte expérimental, en précisant les méthodes de synthèse disponibles à ce jour. Cette description des méthodes de synthèse et des propriétés structurales des systèmes obtenus nous permettra d'aborder la première partie de notre travail : l'étude du magnéto-transport dans le graphène épitaxié sur le carbure de silicium. Ce travail a été fait en forte collaboration avec des expérimentateurs du groupe de Walt de Heer au Georgia Institute of Technology, à Atlanta. Puis nous aborderons la deuxième partie de notre travail sur le graphène, à savoir l'étude des propriétés de transport de constrictions nanométriques de graphène. À la différence de la section précédente, cette partie ne vient pas à l'appui de mesures déjà réalisées, et constitue un travail théorique autonome. Ce travail constitue la première application de la méthode de calcul des résistances de contact développée au chapitre 3.

4.2 (Quelques) propriétés du graphène

Bien que nous n'ayons pas l'intention, dans ce chapitre, de nous lancer dans une énumération des (très) nombreuses propriétés prédites ou observées du graphène, nous nous permettons de donner une description succincte de la structure électronique, et de la description en liaisons fortes du plan de graphène isolé. Outre sa simplicité et sa précision en regard de calculs plus perfectionnés, cette dernière présente l'intérêt de permettre d'introduire des propriétés non-intuitives comme le pseudo-spin et la dépendance non-triviale en champ magnétique des électrons dits de Dirac. Nous terminons cette section en mentionnant le contexte expérimental et les voies de synthèse actuelles du graphène, ce qui nous permettra d'introduire la structure du graphène épitaxié sur carbure de silicium, sur lequel portera notre première étude.

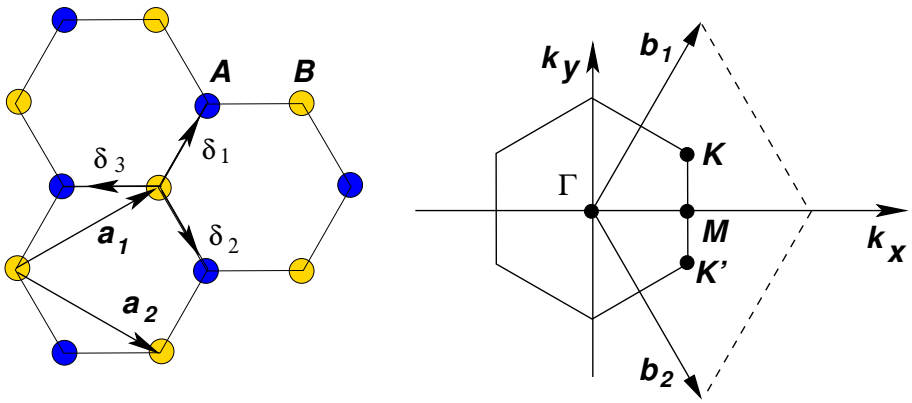


FIG. 4.1 – Réseau de Bravais et première zone de Brillouin du graphène isolé.

4.2.1 Structure liaisons fortes

4.2.1.1 Maille élémentaire

Le graphène est un réseau d'atomes de carbone en nid d'abeille. La maille élémentaire correspondante est une maille contenant deux atomes, notés A et B, et le réseau de Bravais est triangulaire (Fig. (4.1)). Les vecteurs de bases de ce réseau sont :

$$\mathbf{a_1} = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})\,, \qquad \mathbf{a_2} = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})\,, \tag{4.1}$$

où $a \simeq 1.42$Åest la distance interatomique. Les vecteurs reliant un atome B à ses trois plus proches voisins sont donnés par :

$$\delta_\mathbf{1} = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \qquad \delta_\mathbf{2} = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \qquad \delta_\mathbf{3} = -a(1, 0) \tag{4.2}$$

Le réseau réciproque correspondant est défini par les vecteurs :

$$\mathbf{b_1} = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3})\,, \qquad \mathbf{b_2} = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})\,. \tag{4.3}$$

Où l'on distingue les points de haute symétrie, K et K', aux coins de la première zone de Brillouin :

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)\,, \qquad \mathbf{K'} = \frac{2\pi}{3a}\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)\,. \tag{4.4}$$

4.2.1.2 Relation de dispersion

La structure électronique du graphène est bien décrite en liaisons fortes, et les comparaisons avec les calculs *ab initio* montrent un très bon accord. De par la structure bi-dimensionnelle à trois plus proches voisins du système, les orbitales s et p des atomes de carbone présentent une hybridation sp^2. Les trois orbitales sp^2 sur chaque atome sont alors orientées dans le plan, pointant en direction des premiers voisins. Participant à la cohésion structurale du système, elles sont de très basse énergie, et ne contribuent pas aux propriétés du voisinage de l'énergie de Fermi. L'orbitale p_z restante, perpendiculaire au plan, va alors déterminer les propriétés électroniques du système. Dans les faits, la simple prise en compte des deux orbitales p_z par maille élémentaire et d'un couplage au premier voisin suffit à décrire l'essentiel des propriétés de basse énergie du système.

On définit comme fonctions de bases, les orbitales p_z localisées en A et B. Tous les sites ont la même énergie, prise égale à 0, tandis que les matrices de saut entre premiers voisins sont égales à γ, typiquement estimé à $\gamma \simeq 3eV$.

Le Hamiltonien en espace réel s'écrit alors :

$$H = \gamma \sum_{\langle i\ ,\ j\rangle} |p_z^i\rangle\langle p_z^j{`}| \tag{4.5}$$

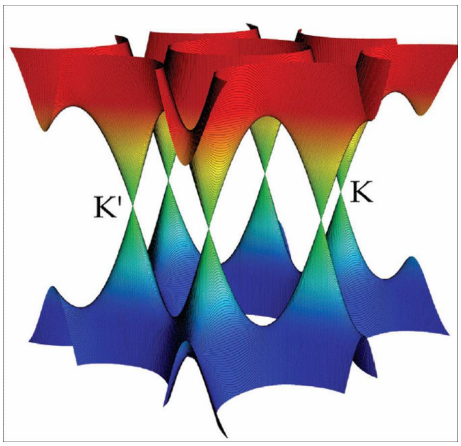


FIG. 4.2 – Relation de dispersion dans le graphène, au voisinage des points de haute symétrie $\mathbf{K}$ et $\mathbf{K}'$ d'après [79]. Les bandes de valence, complètement remplie, et de conduction, complètement vide, se touchent en ces points, à l'énergie de Fermi. La dispersion autour de $\mathbf{K}$ et $\mathbf{K}'$ est linéaire, et, en première approximation, isotrope. Quelle que soit la direction de propagation, les électrons et les trous se déplacent alors à une vitesse constante, égale à v_F.

En appliquant le théorème de Bloch, l'équation aux valeurs propres devient, dans la base des états de Bloch :

$$det \begin{vmatrix} E(\mathbf{k}) & \gamma\Delta(\mathbf{k}) \\ \gamma\Delta^*(\mathbf{k}) & E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0 \tag{4.6}$$

Où $\Delta(\mathbf{k})$ est la somme sur les premiers voisins d'après les conventions [78].

$$\Delta(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_1)} + e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} \tag{4.7}$$

On obtient finalement :

$$E_\pm(\mathbf{k}) = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos^2(k_y\frac{a\sqrt{3}}{2}) + 4\left(\cos(k_y\frac{a\sqrt{3}}{2})\cos(k_x\frac{3a}{2})\right)} \tag{4.8}$$

Cette fonction est représentée dans la figure (4.2).

On constate que les points de haute symétrie $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ et $\mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a}\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ sont les seuls points d'énergie nulle dans la première zone de Brillouin, $E_\pm(\mathbf{k} = \mathbf{K}) = 0$ et $E_\pm(\mathbf{k} = \mathbf{K}') = 0$.

En se rappellant que les deux orbitales p_z sont à moitié occupées, on déduit que les bandes de valence et de conduction se touchent aux points $\mathbf{K}$ ou $\mathbf{K}'$, et que la surface de Fermi se limite donc à ces deux points.

Si l'on s'intéresse maintenant à la relation de dispersion pour des $\mathbf{k}$ voisins de $\mathbf{K}$ ou $\mathbf{K}'$ (ou, autrement dit, à des énergies proches du niveau de Fermi), on obtient une relation singulière. Il est, en effet, possible d'écrire la relation de dispersion proche du niveau de Fermi avec une expression linéaire en $\delta\mathbf{k}$. En se rappellant que $v_F = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}$, on obtient :

$$E_\pm(\mathbf{k}) = \pm v_F|\partial\mathbf{k}| \tag{4.9}$$

$$v_F = \frac{3a}{2\hbar}\gamma \tag{4.10}$$

Où $v_F \simeq 10^6 m.s^{-1}$.

Il est intéressant d'observer que cette relation est non seulement linéaire (ne dépend pas de l'énergie) mais ne fait pas intervenir l'orientation du vecteur $\delta\mathbf{k}$.

Cette équation effective des électrons dans le graphène à proximité des points $\mathbf{K}$ et $\mathbf{K}'$ présente une analogie formelle avec l'équation d'électrodynamique quantique dite de Weyl, décrivant à le comportement relativiste de fermions de Dirac de masse nulle. La masse effective des électrons est alors strictement nulle dans la zone où la relation de dispersion est linéaire.

C'est de cette identité que vient la désignation des électrons de conduction dans le graphène, sous le nom d' « électrons de Dirac de masse nulle ». Les points $\mathbf{K}$ et $\mathbf{K}'$ sont appelés « points de Dirac ».

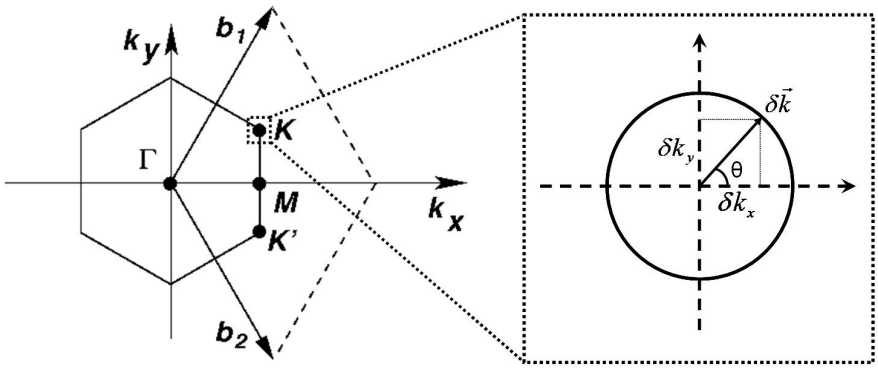


FIG. 4.3 – Zone de Brillouin et surface de Fermi du graphène au voisinage des points de haute symétrie $\mathbf{K}$ et $\mathbf{K}'$, aussi appelés points de Dirac. La relation de dispersion implique que les états du graphène au voisinage de $\mathbf{K}$ et $\mathbf{K}'$ sont contenus dans des « poches ». Dans celles-ci, le vecteur $\delta\mathbf{k}$ forme un angle θ avec l'axe k_x. La symétrie des états propres au voisinage des points $\mathbf{K}$ et $\mathbf{K}'$ par rapport à cet angle θ donne lieu à la propriété dite de chiralité.

4.2.1.3 États propres

Si l'on étudie les états propres au voisinage du point $\mathbf{K}$ soit à $\mathbf{k} = \mathbf{K}+\delta\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{3a} + \delta k_x, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}} + \delta k_y\right)$ On peut déduire :

$$|\Psi_\pm(\mathbf{k} \simeq \mathbf{K})\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\theta}{2}} \\ \pm e^{\frac{i\pi}{2}} e^{i\frac{\theta}{2}} \end{pmatrix} \tag{4.11}$$

Où θ est l'angle formé par le vecteur $\delta\mathbf{k}$ avec l'axe k_x comme indiqué sur la figure (4.3).

De la même façon, à proximité de $\mathbf{K}'$ soit à $\mathbf{k} = \mathbf{K}' + \partial\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{3a} + \partial k_x, -\frac{2\pi}{3a\sqrt{3}} + \partial k_y\right)$, on obtient :

$$|\Psi_\pm(\mathbf{k} \simeq \mathbf{K}')\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\frac{\theta}{2}} \\ \pm e^{\frac{i\pi}{2}} e^{-i\frac{\theta}{2}} \end{pmatrix} \tag{4.12}$$

On voit que les états propres proposent un déphasage de π entre les points $\mathbf{K}$ et $\mathbf{K}'$. De plus, il existe une correspondance entre $|\Psi_-(\mathbf{k} \simeq \mathbf{K}')\rangle$ et $|\Psi_+(\mathbf{k} \simeq \mathbf{K})\rangle$, et entre $|\Psi_+(\mathbf{k} \simeq \mathbf{K}')\rangle$ et $|\Psi_-(\mathbf{k} \simeq \mathbf{K})\rangle$.

Le développement d'une fonction sur la base des états propres au voisinage de $\mathbf{K}$ et $\mathbf{K}'$ va donc faire apparaître des symétries dues au déphasage entre les contributions de chaque sous-réseau. Ces symétries auront un rôle prépondérant dans la valeur des éléments de matrices $\langle\Psi_\pm(\mathbf{k} \simeq \mathbf{K}/\mathbf{K}')|O|\Psi_\pm(\mathbf{k} \simeq \mathbf{K}/\mathbf{K}')\rangle$, où O est un opérateur. Une des manifestations les plus spectaculaires est l'apparition d'une phase de Berry de π, qui va, entre autres choses, s'additionner à la phase accumulée sur l'orbite cyclotron des électrons en présence d'un champ magnétique. Cela conduira à un décalage de la quantification des niveaux de Landau.

Si l'on poursuit alors l'analogie avec l'électrodynamique quantique, il est possible de se servir de ce déphasage entre les contributions des sous-réseaux en exprimant la fonction d'onde sous forme d'un spineur, faisant intervenir, non pas le spin des électrons, mais la contribution des deux sous-réseaux, appelée pseudo-spin σ. Cette description, faisant intervenir les indices $+/-$ (électrons-trous) et $\mathbf{K}/\mathbf{K}'$, est très similaire au spineur utilisé en électrodynamique quantique, à la différence faite que le pseudo-spin σ est associé aux sous-réseaux plutôt qu'au spin réel des électrons. On introduit ainsi la notion de chiralité, projection du pseudo-spin sur la direction de propagation, qui est opposée pour les électrons et pour les trous. Ces concepts prennent une importance particulière dans la description des processus électroniques dans le graphène [80].

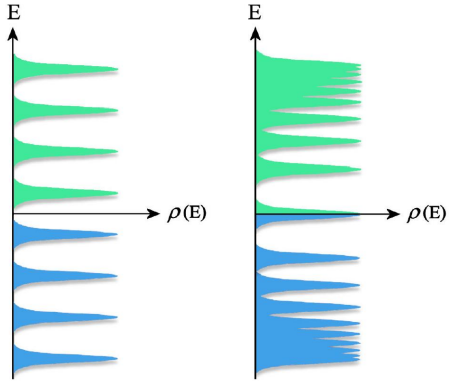


FIG. 4.4 – Niveaux de Landau d'après [79]. Gauche : Dans le cas de systèmes bidimensionnels classiques, le spectre des niveaux de Landau est composé de niveaux de Landau régulièrement espacés. Dans le graphène (droite), la quantification est donnée par $E_n = \pm v_F\sqrt{2eB\hbar n}$ donnant à la fois un niveau d'énergie nulle, sans équivalent classique, et des écarts de niveaux dépendants de l'énergie.

4.2.1.4 Comportement en champ magnétique

Si l'on s'intéresse au comportement du système placé dans un champ magnétique perpendiculaire, il faut obtenir les valeurs propres du Hamiltonien dans lequel $\mathbf{k}$ est remplacé par $\mathbf{k} + e\mathbf{A}/\hbar$ où $\mathbf{A}$ est le potentiel vecteur.

Dans le cas du graphène, le spectre d'énergie est tout à fait singulier (Fig. (4.4)), puisque la quantification en champ magnétique est :

$$E_n = \pm v_F\sqrt{2eB\hbar n} \tag{4.13}$$

qui remplace la quantification usuelle $E_n = \pm\hbar\omega_c\,(n + 1/2)$ dans le cas des électrons ayant une relation de dispersion parabolique.

La première singularité est la variation en $\sqrt{n}$, et non plus en n de l'énergie des niveaux de Landau, qui conduit les états à n'être plus régulièrement espacés en énergie.

De plus, la seconde caractéristique est l'existence d'un niveau d'énergie nulle, partagé entre électrons et trous. Cet effet est une manifestation de la propriété de chiralité vue au paragraphe précédent. La somme de la phase accumulée lorsque l'électron parcourt l'orbite cyclotron et de la phase de Berry, va ainsi conduire à un décalage de 1/2 du nombre quantique n.

Enfin, tous les niveaux de Landau ont la même dégénérescence, celle-ci vaut :

$$n_{LL} = 4\frac{eB}{h} \tag{4.14}$$

Si la dépendance en $2\frac{eB}{h}$ est usuelle, le facteur 4 provient de la dégénérescence en $\mathbf{K}$ et $\mathbf{K}'$ de la surface de Fermi (appelée aussi dégénérescence de vallée), qui s'ajoute à celle de spin.

4.2.2 Graphène exfolié / Graphène épitaxié

À l'heure actuelle, il existe quatre façons de synthétiser du graphène, seules deux d'entre elles permettant d'obtenir des échantillons viables pour les mesures de transport. Ces voies de synthèse sont l'exfoliation du graphène par clivage micro-mécanique, la graphitisation d'un substrat de carbure de silicium (SiC), la désorption de substrats métalliques, et le graphène sur graphite. Les deux dernières permettant l'obtention de graphène sur des substrats métalliques, elles ne donnent pas accès aux propriétés de transport. Nous ne les considérerons pas par la suite, en dépit de propriétés structurales remarquables.

Le graphène exfolié [1] est sans aucun doute le système le plus proche de l'idéalisation théorique de la section précédente. Après exfoliation, les couches de graphène arrachées sont placées sur un substrat isolant d'oxyde de silicium, où des propriétés optiques permettent de définir le nombre exact de plans en présence. Une fois trouvée une zone où se situe un plan unique, on contacte la zone en vaporisant des électrodes et par des processus de gravure.

Depuis le début des études sur ce système, celui-ci a présenté d'innombrables propriétés remarquables. Pour ne citer que celles liées au transport, on peut penser à des cohérences de

[1] La méthode d'exfoliation du graphène a été développée indépendamment par les équipes de André Geim à l'université de Manchester et Philip Kim à l'université de Columbia [81, 13]

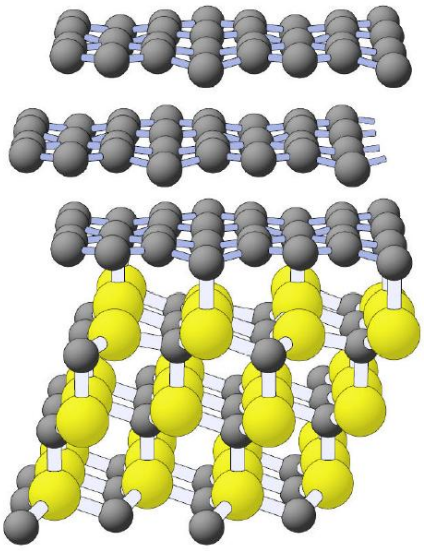


Fig. 4.5 – Représentation de plans de graphène à la surface de SiC (0001) d'après [86]. Les atomes de silicium sont indiqués en jaune et les atomes de carbone, en gris. Dans ce cas, la face sur laquelle les plans de graphène sont épitaxiés est la face terminée silicium, tandis que la face sans croissance (au « bas » du SiC) est la face terminée carbone.

phase et des mobilités géantes [82], et bien sûr à l'effet Hall quantique anormal à température ambiante [83]. Des propriétés prédites du graphène isolé, seules celles d'anti-localisation faible sont pour le moment absentes. Des modèles théoriques attribuent cette absence à la présence d'ondulations très importantes de la couche de graphène [84].

L'épitaxie du graphène sur carbure de silicium (SiC) [2] est une voie alternative et technologiquement prometteuse de synthèse de graphène. Elle consiste à graphitiser une surface de SiC en la chauffant sous des conditions de vide secondaire ou d'ultravide. Les atomes de silicium sont alors désorbés et la surface riche en carbone se reconstruit. Des conditions optimales permettent d'obtenir un système de quelques couches de graphène en surface, comme montré sur la figure (4.5). Cette méthode permet l'obtention de couches de graphène à grande échelle, et est aisément compatible avec les techniques conventionnelles de lithographie. À la différence du cas du graphène exfolié, l'interaction avec le substrat est importante voire essentielle dans la compréhension des propriétés du graphène épitaxié.

Parmi les nombreux polytypes de SiC, le SiC-6H est le plus utilisé. De plus, le SiC possède deux terminaisons de surface, la terminaison silicium, ou SiC (0001), et la terminaison carbone, ou SiC $(000\bar{1})$, selon que sa structure diamant se termine par un atome de carbone ou de silicium, comme illustré dans la figure (4.5). Les propriétés des deux faces sont très différentes. Si les propriétés structurales sont meilleures sur la face terminée silicium, qui fut historiquement la première étudiée [87], les propriétés de transport de la face terminée carbone ont particulièrement attiré l'attention de la communauté [85]. Comme nous n'étudierons dans ce chapitre que les propriétés de transport d'échantillons de la face terminée carbone, nous concentrerons notre description sur les propriétés de celle-ci.

L'intérêt de la communauté pour le graphène épitaxié a véritablement débuté par l'observation de mobilités pouvant atteindre $\mu = 20000 cm^2/V.s.$ et de longueurs de cohérence de phase géantes pouvant dépasser le micron à $4K$. Ces propriétés de cohérence remarquables ont notamment été suivies par l'observation de comportements d'anti-localisation faible [88], non observés dans le graphène exfolié. Toutes les caractéristiques de transport du graphène exfolié ont par ailleurs été retrouvées, comme la quantification des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique $E_n \propto \sqrt{Bn}$, une phase de Berry de $\Phi_B = \pi$ et une vitesse de Fermi de $v_F = 1.0 \times 10^6 m.s^{-1}$. Cependant, l'effet Hall quantique n'a jamais été observé, même à faible température et fort champ magnétique, tandis que les oscillations de Shubnikov-de Haas restent étrangement faibles.

Sur le plan structural, le graphène épitaxié sur le SiC $(000\bar{1})$ est un système multi-couche, au nombre de plans supérieur à 5. De plus, bien que la structure exacte du système reste largement

[2] Cette méthode de synthèse a été développée dans le groupe de Walt de Heer au Georgia Institute of Technology à Atlanta [85], groupe avec lequel le laboratoire entretient de fortes collaborations.

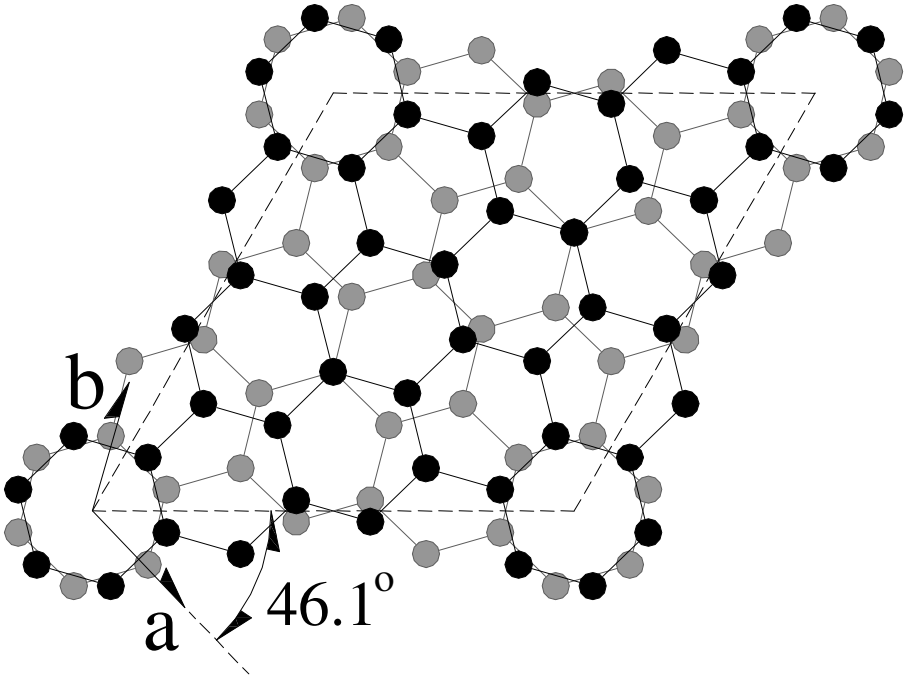


Fig. 4.6 – Exemple de rotation observée expérimentalement sur la face terminée carbone. D'après [89]. « Vue de dessus » de 2 plans (l'un en gris, l'autre en noir), décalés d'une rotation de $46,1^{\circ}$. Le système présente une sur-structure, indiquée par le losange en pointillés. Cette sur-structure est d'autant plus grande que l'angle entre les plans est faible. Elle est appelée figures de Moiré

inconnue, les expériences tant de diffraction de rayons X (XRR [3] dans la suite), de diffraction d'électrons lents (LEED [4] dans la suite) ou de microscopie à effet tunnel ont montré une désorientation structurale dans l'empilement des plans de graphène. En effet, au lieu de présenter un empilement de type Bernal, caractéristique, entre autres, du graphite, où les atomes de plans empilés sont décalés par des translations élémentaires, le graphène épitaxié sur la face carbone présente un empilement rotationnel. Les plans empilés sont alors décalés par des rotations, comme celle montrée dans la figure (4.6). Un empilement rotationnel comme celui-ci donne lieu à des traces très caractéristiques en microscopie tunnel, appelées figures de Moiré

Cette désorientation d'empilement est caractéristique du graphène épitaxé sur la face terminée carbone, et n'existe pas sur la face terminée silicium. Nous verrons par la suite que ces rotations ont un effet essentiel sur la structure électronique et sur les propriétés de transport de ce système.

4.3 Transport électronique dans le graphène épitaxié

Après cette longue introduction sur les propriétés électroniques essentielles du graphène, ainsi que sur quelques propriétés structurales du graphène épitaxié sur le SiC $(000\bar{1})$, nous passons maintenant à la description de notre travail. Celui-ci a été mené en étroite collaboration avec l'équipe de Walt de Heer au Georgia Institute of Technology à Atlanta. Il se fonde sur les mesures de magnéto-transport de trois échantillons représentatifs des comportements observés par l'équipe d'Atlanta.

[3] XRR : *X-ray reflectivity*
[4] LEED : *Low energy electron diffraction*

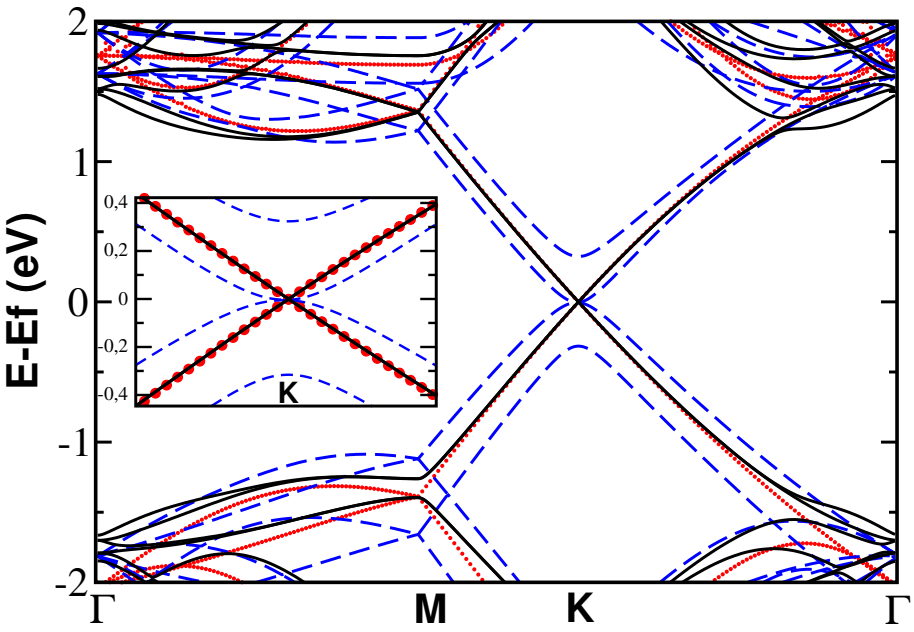


FIG. 4.7 – Calculs DFT de la structure de bandes d'empilement de plans de graphène, d'après [89]. En ligne pleine, calcul d'un mono-plan de graphène isolé. En tirets, cas de deux plans de graphène en empilement de type Bernal. En pointillés, cas de deux plans de graphène présentant une rotation relative expérimentale de $30 \pm 2.204^{\circ}$. On voit qu'à proximité du point **K** les propriétés du plan de graphène isolé sont restaurées par le désordre d'empilement. Le même effet existe au voisinage du point $\mathbf{K}'$.

4.3.1 Contexte expérimental et effet des rotations sur la structure électronique

Les mesures de transport auxquelles nous nous intéressons ont été faites sur le SiC $(000\bar{1})$, c'est-à-dire la face terminée carbone. Même s'il est difficile d'évaluer précisément le nombre de plans, celui-ci varie entre 5 et 100 dans les échantillons considérés [90].

Tous les échantillons analysés montrent cependant des comportements propres au graphène isolé, comme une phase de Berry de π, une quantification en $\sqrt{Bn}$ en fonction du champ magnétique, et des comportements d'anti-localisation faible.

Ces propriétés du graphène isolé dans un système multi-couche peuvent paraître surprenantes. Cependant, le début de notre étude coïncide avec la publication de recherches sur l'effet de l'empilement et des rotations sur la structure électronique, ces recherches permettant de résoudre ce paradoxe apparent [91, 89, 92]. Ainsi, ces études montrent que, pour une gamme de rotations à l'image de celle de la figure (4.6), il existe un effet de moyenne sur les états de Bloch aux voisinages des points **K** et $\mathbf{K}'$ qui restaure les propriétés du graphène isolé, comme indiqué sur la figure (4.7). Cette gamme de rotations comprend celles effectivement observées expérimentalement en XRR et en LEED [89].

Cet empilement, qui a été observé uniquement sur la face terminée carbone du SiC, et son effet conduisent à un système étonnant de plans « isolés » en interaction. En effet, si les propriétés du graphène isolé sont restaurées au voisinage du point de Dirac par un effet de moyenne sur les états de Bloch, réduisant l'interaction effective à $1meV$, les matrices de sauts entre orbitales p_z de plans différents sont loin d'être négligeables, puisqu'elles sont évaluées à $0.2 - 0.3eV$.

De plus, des calculs liaisons fortes [93] montrent que les résultats trouvés par les calculs *ab initio* nécessitent la prise en compte du $n$ème voisin, où $n \to \infty$, pour retrouver le découplage effectif des états de Bloch. Autrement dit, ce découplage est une manifestation d'un **empilement rotationnel parfait** entre les plans.

Ceci va avoir des conséquences très importantes sur l'effet du désordre sur la structure électronique des plans : tout défaut présent dans un plan va provoquer, en plus d'un effet usuel

sur la structure électronique, un écart à l'empilement parfait. Par conséquent, l'effet de moyenne va être détruit par le désordre, et, si l'on considère deux plans voisins i et j découplés par cet empilement rotationnel, les défauts dans un plan i vont à la fois introduire une diffusion dans ce plan i et un couplage avec les états électroniques du plan j.

Cependant, les études structurales de la face carbone sont aujourd'hui loin d'être exhaustives, et les propriétés structurales de la face $(000\bar{1})$ restent encore peu connues. Ainsi, si les mesures de XRR et de LEED indiquent des rotations préférentielles, elles ne précisent pas, en revanche, entre quels plans ces rotations sont présentes. De même, il est impossible de déterminer la géométrie précise de l'interface, l'influence exacte du substrat sur la structure électronique, et où est situé le plan dopé. Des études [94] postérieures à la nôtre, effectuées dans le groupe, indiquent l'absence d'épitaxie des plans de graphène sur la face $(000\bar{1})$. Il est important de noter cependant que les conditions expérimentales (ultra-vide contre vide secondaire, température plus basse afin d'observer les premiers stades de la croissance) de ces études sont différentes, et que rien ne dit que la croissance dans le cas des échantillons servant au transport, puisse être extrapolée des données obtenues dans ces études STM. Cela est d'autant plus vrai qu'il faut se rappeler que la croissance se fait par sublimation des atomes de silicium, c'est-à-dire « sous » le graphène.

Toutes ces indéterminations excluent une compréhension fine de l'ensemble des mécanismes en jeu dans un tel système. Une grandeur aussi sensible que la conductance ne semble donc pas, à ce jour, dérivable à partir de calculs *ab initio* sur une géométrie réaliste du système, puisque celle-ci reste en grande partie un mystère.

Nous nous attacherons donc à développer un modèle qualitatif, afin d'expliquer les originales propriétés de transport du système. Ce modèle n'a pas vocation à décrire l'intégralité des phénomènes présents, ou à comparer leurs intensités respectives, mais de montrer quel type de propriétés émergent de la simple prise en compte de la configuration du graphène sur SiC $(000\bar{1})$.

4.3.2 Expériences de magnéto-transport

Les expériences de magnéto-transport faites à Atlanta dans le groupe de Claire Berger et Walt de Heer donnent les résistivités longitudinales et transversales, ρ_{xx} et ρ_{xy}, pour 3 échantillons de tailles variables ($100\mu m \times 1000\mu m$, $1\mu m \times 5\mu m$ et $0.27\mu m \times 6\mu m$). Celles-ci sont indiquées dans la figure (4.8). Ces trois échantillons sont représentatifs de trois configurations différentes, puisque l'un est purement bidimensionnel ($100\mu m \times 1000\mu m$), tandis que les autres présentent un confinement supplémentaire dans une direction, dans des proportions cependant différentes ($1\mu m \times 5\mu m$ et $0.27\mu m \times 6\mu m$).

On voit que l'ensemble des résistivités longitudinales ρ_{xx} varient linéairement en fonction du champ magnétique appliqué, de même que les résistivités transverses ρ_{xy}. À faible champ, on note un léger écart à ce comportement linéaire, à la fois pour ρ_{xx} et ρ_{xy}. Si le comportement linéaire de ρ_{xy} est usuel en magnéto-transport, et est décrit par l'approximation semi-classique, le comportement de ρ_{xx} est beaucoup plus surprenant. En effet, la théorie conventionnelle prédit une résistivité longitudinale essentiellement constante en fonction de B (nonobstant les oscillations de Shubnikov-de Haas), à laquelle peut s'ajouter une correction quadratique en B sur ρ_{xx} [95].

L'autre aspect surprenant de ces caractéristiques est la faiblesse des oscillations de Shubnikov-de Haas, et l'absence d'effet Hall quantique. Seul l'échantillon purement $1D$ ($0.27\mu m \times 6\mu m$) présente des oscillations de Shubnikov-de Haas visibles sur la caractéristique de ρ_{xx}. Soustraire la composante linéaire de la résistivité longitudinale permet d'observer également des oscillations pour les deux autres échantillons. Ces oscillations sont reportées dans la figure (4.9) dans le cas de l'échantillon bi-dimensionnel $100\mu m \times 1000\mu m$. On voit que leur amplitude est de l'ordre de quelques Ohms, contre plusieurs centaines d'Ohms pour la résistance totale. On pourrait attribuer ce comportement à une mauvaise qualité des échantillons, mais cette hypothèse est démentie par les longueurs de cohérence de phase très importantes, voisines du μm à $4K$ et les mobilités pouvant atteindre $\mu = 20000 cm^2/V.s.$. Ce comportement paradoxal restait inexpliqué, et a été une des motivations principales de notre étude.

Nous nous permettons de rappeler que ces comportements de ρ_{xx}, ρ_{xy} et des oscillations de Shubnikov-de Haas sont complètement absents dans le cas des propriétés de transport du graphène exfolié. Celui-ci présente une résistivité longitudinale constante en B (une fois enlevées les importantes oscillations de Shubnikov-de Haas), et une résistivité transverse linéaire, abstraction faite des comportements d'effet Hall quantique. Ces caractéristiques de transport sont

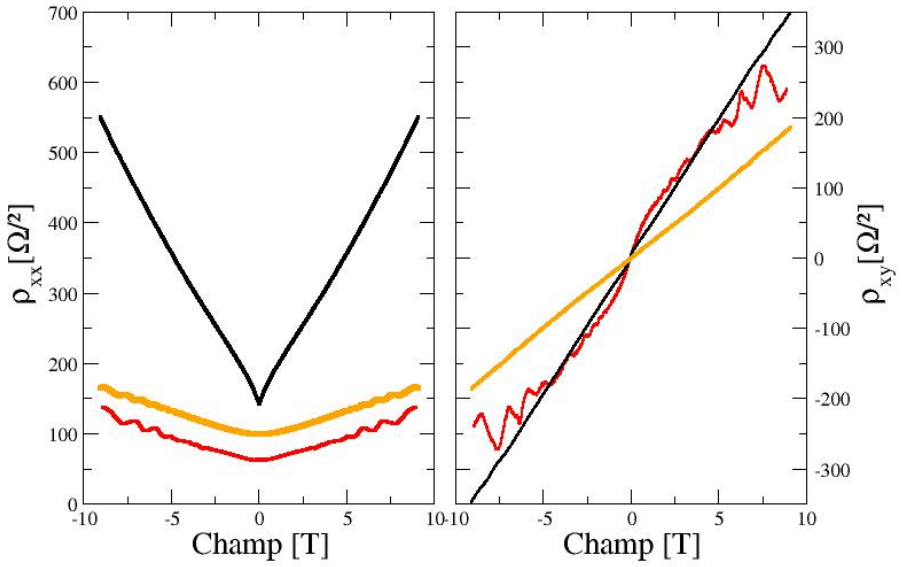


FIG. 4.8 – Valeurs expérimentales de la résistivité dans les échantillons de graphène épitaxié sur le SiC terminé carbone. À gauche : Résistivité longitudinale ρ_{xx} en fonction de B pour 3 échantillons : $100\mu m \times 1000\mu m$ (ligne noire), $1\mu m \times 5\mu m$ (jaune), et $0.27\mu m \times 6\mu m$ (rouge). A droite : Résistance transverse ρ_{xy} en fonction de B pour les mêmes échantillons.

donc propres au graphène épitaxié.

Les analyses de la structure électronique de ces échantillons ont montré l'existence d'un plan dopé à l'interface entre le SiC et le graphène, où circule l'essentiel du courant [96, 97]. Étant donné que la longueur d'écrantage dans la direction perpendiculaire aux plans varie de 1 à 2 distances inter-plan, seuls 2 à 3 plans sont dopés, tandis que les autres plans sont quasi-neutres, et donc peu conducteurs. La neutralité du plan de surface est d'ailleurs confirmée par les mesures de spectroscopie infrarouge [98].

L'analyse des oscillations de Shubnikov-de Haas de la figure (4.9) permet, de plus, de préciser ces mesures. En effet, les oscillations ne se font qu'à une seule fréquence. Comme celles-ci sont fonction de l'écart entre niveaux de Landau, qui varie en fonction du dopage dans le graphène, les 2 à 3 plans dopés devraient se manifester par une superposition d'oscillations à trois fréquences différentes. Or, la figure (4.9) ne montre qu'**une seule fréquence**. Ceci est un indice très fort permettant d'établir que **le transport ne se fait que dans un seul plan**. Comme indiqué précédemment, parmi les 2 à 3 plans dopés, il est donc expérimentalement établi qu'un seul conduit l'essentiel du courant, ce qui suggère que les conductivités des autres plans dopés sont faibles. Ce phénomène reste pour le moment inexpliqué, bien qu'il puisse être attribué à la distribution spatiale des impuretés. Nous n'essaierons pas, par la suite, de l'expliquer, et considèrerons comme acquis de l'expérience que le transport se fait dans un plan unique.

Nous allons maintenant montrer à quelles conditions une résistivité ρ_{xx} linéaire ainsi que de faibles oscillations de Shubnikov-de Haas peuvent apparaître dans le cas où un seul plan est conducteur.

4.3.3 Analyse expérimentale et taux de diffusion

Dans le cas où le transport se fait dans un seul plan, on peut appliquer la théorie semi-classique et tracer le produit $\omega\tau$ (Fig. (4.10)) entre le temps de diffusion et la pulsation cyclotron.

On rappelle que, dans la théorie semi-classique, les résistivités d'un plan unique sont données

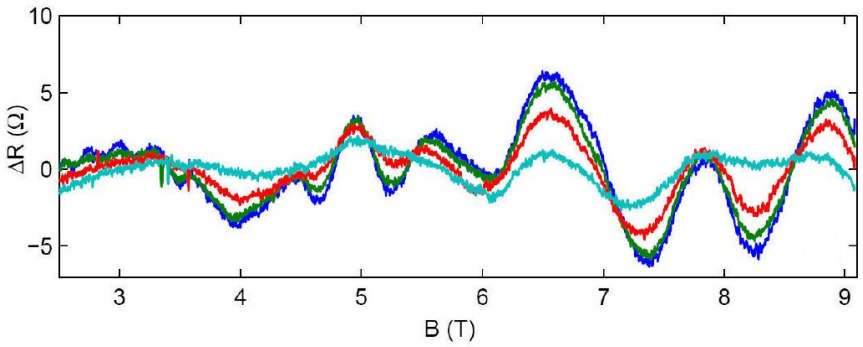


FIG. 4.9 – Oscillations de Shubnikov-de Haas pour différentes températures (4, 7, 15 et $30K$). Cette figure représente la résistivité expérimentale ρ_{xx} de la figure (4.8) de l'échantillon bidimensionnel $100\mu m \times 1000\mu m$ à laquelle on a soustrait sa dépendance quasi-linéaire avec le champ magnétique. Ces oscillations existent mais ont une très faible amplitude (quelques Ohms) comparée à la résistance totale (quelques centaines d'Ohms). Les oscillations ne présentent qu'une seule fréquence.

par :

$$\rho_{xx} = \frac{1}{\sigma_0} \quad \text{et} \quad \rho_{xy} = \frac{\omega\tau}{\sigma_0} \tag{4.15}$$

Où σ_0 est la conductivité à champ nul. On a donc $\omega\tau = \rho_{xy}/\rho_{xx}$.

De plus, comme la pulsation cyclotron dépend du champ magnétique B et du vecteur d'onde de Fermi k_F,

$$\omega = \frac{eBv_F}{\hbar k_F} \tag{4.16}$$

On est alors en mesure d'extraire le taux de diffusion $1/\tau$, à partir des données expérimentales.

Tout d'abord, on voit que $\omega\tau$ croît à bas champ, et semble saturer à fort champ pour au moins deux échantillons, l'échantillon bidimensionnel $100\mu m \times 1000\mu m$ et l'échantillon le plus confiné $0.27\mu m \times 6\mu m$. De plus, des oscillations de Shubnikov-de Haas importantes n'apparaissent dans les trois échantillons que pour des valeurs de $\omega\tau$ voisines ou supérieures à 1. Ce résultat est logique, mais permet de conforter le choix de l'hypothèse semi-classique, puisque, dans celle-ci, les oscillations n'apparaissent que lorsque l'écart entre niveaux de Landau $\hbar\omega$ est comparable ou supérieur à l'étalement par le taux de diffusion $\hbar/\tau$.

De plus, pour $B > 1T$, le taux de diffusion croît linéairement avec le champ magnétique appliqué, et on peut donc déduire de l'expérience que :

$$\frac{\hbar}{\tau(B)} \simeq \frac{\hbar}{\tau(B=0)} + \gamma\hbar\omega \tag{4.17}$$

Où γ est une constante positive. $1/\tau(B) > 1/\tau(B=0)$, et $\omega\tau < 1/\gamma$, avec γ égal à 0.4, 0.45 et 1.25 respectivement pour les échantillons $1\mu m \times 5\mu m$, $0.27\mu m \times 6\mu m$ et $100\mu m \times 1000\mu m$.

Comme le produit $\omega\tau$ est directement relié à la capacité du système à montrer des oscillations de Shubnikov-de Haas (les oscillations étant concomitantes de l'apparition de niveaux de Landau bien définis), on peut alors déduire l'observation centrale de cette analyse des données expérimentales :

Un taux de diffusion linéaire en B peut à la fois expliquer la faiblesse des oscillations de Shubnikov-de Haas ainsi que le comportement anormal de la magneto-résistance.

Il reste alors à déterminer quelle peut être l'origine de ce taux de diffusion anormal. De fait, ce type de mécanisme de diffusion dépendant du champ magnétique est difficile à expliquer si l'on considère que le couplage entre les différents plans est négligeable.

À ce point, il faut se rappeler la grande originalité du graphène épitaxié sur le SiC $(000\bar{1})$, et de sa structure composée de plans « isolés » en interaction. Un mécanisme de diffusion consécutif au

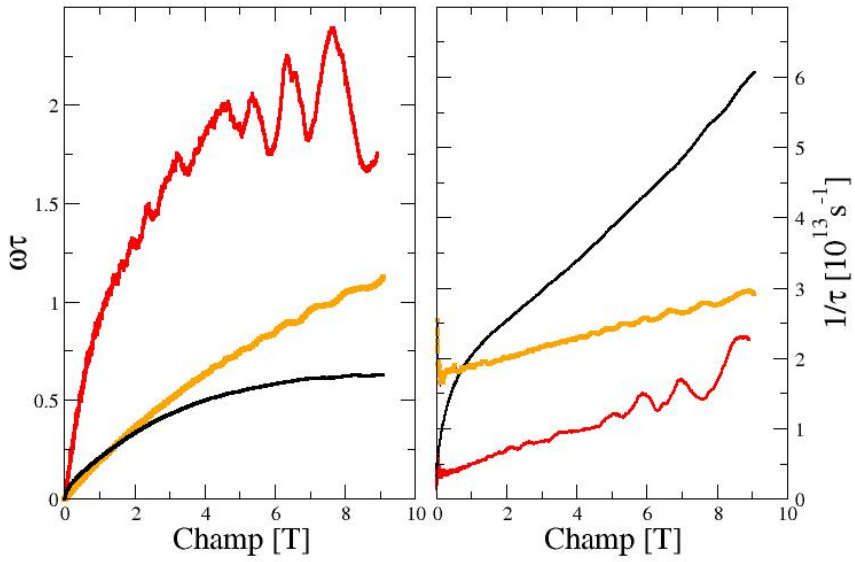


FIG. 4.10 – Produits $\omega\tau$ et taux de diffusion dans l'hypothèse semiclassique. Gauche : Produit $\omega\tau$ pour les 3 échantillons précédents ($100\mu m \times 1000\mu m$ (ligne noire), $1\mu m \times 5\mu m$ (jaune), et $0.27\mu m \times 6\mu m$ (rouge). Droite : Taux de diffusion $1/\tau$ pour les 3 échantillons. $1/\tau$ varie linéairement, pour $B > 1T$, avec le champ appliqué.

couplage entre plans dopés et non dopés va dépendre du champ magnétique puisque la structure électronique des plans non dopés dépend du champ magnétique.

4.3.4 Effets du couplage inter-plan sur la structure électronique

Nous allons maintenant développer le modèle de structure électronique qui va nous servir lors de notre étude.

Par la suite, nous considérons donc que les plans empilés en rotation sont essentiellement découplés, étant donné que le couplage entre états proches du point de Dirac est de l'ordre de $1meV$ (comparé à $0.2 - 0.3eV$ pour l'empilement A-B). Il est important de se rappeler que les matrices de sauts entre les orbitales p_z voisines de deux plans empilés en rotation sont de $0.2 - 0.3eV$, et restent donc importantes. Comme cela est développé au paragraphe 4.3.1, l'effet d'un défaut dans un plan i sera à la fois d'induire une diffusion dans le plan i mais aussi de coupler localement les états des plans i et j. Cette interaction entre plans due à l'écart à l'empilement parfait est essentiellement locale. Bien entendu, le couplage entre plans peut être également provoqué par des atomes intercalés entre deux plans, qui conduiront aussi à des diffusions intra- et inter-plan. Nous noterons ce couplage V. Les deux plans seront parfaitement découplés en absence de désordre mais deviendront couplés dès le moindre écart à l'empilement parfait.

Comme les propriétés de transport résultent de la conduction dans un seul plan, nous considérons un système constitué d'un plan de graphène dopé conducteur, que nous appellerons plan « 1 », couplé avec l'intensité V à un ensemble de plans de graphène essentiellement neutres, que nous désignerons sous le nom de plan « 2 ». Cet ensemble de plans non dopés sera considéré comme une seule entité, se comportant comme un plan de graphène non dopé R fois dégénéré (nous préciserons ce paramètre R plus loin). Le fait de ne considérer que deux types de plans (plan dopé/plans non dopés) est une conséquence des données expérimentales -oscillations de Shubnikov-de Haas et mesures de spectroscopie infrarouge-.

Ce système, placé dans un champ magnétique perpendiculaire aux plans, présente une confi-

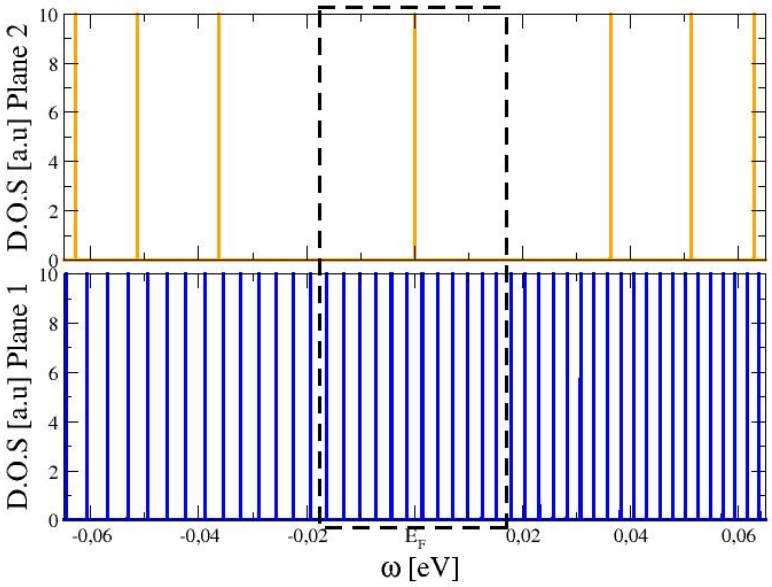


FIG. 4.11 – « Peigne de Dirac » : Structure électonique d'un système plan dopé - plan non dopé superposés, non-interagissants et placés dans un champ magnétique. Exemple pour un champ magnétique $B = 1T$, et un dopage expérimental de $0.23eV$. Haut : Densité d'états du plan non dopé. Bas : Densité d'états du plan dopé à $0.23eV$. La fenêtre encadrée indique l'intervalle d'énergie dans lequel les niveaux du plan dopé « 1 » (en bas) sont plus proches -énergétiquement parlant- du niveau de Landau $n = 0$ du plan non dopé « 2 » (en haut). Le nombre de ces états augmente avec le champ magnétique et le dopage. Ici, la zone encadrée comprend 12 niveaux. Il est important de noter que, pour un champ magnétique quelconque, la position du niveau $n = 0$ dans le plan « 2 » ne varie pas et est toujours située à l'énergie de Fermi, à la différence des niveaux de Landau du plan « 1 ».

guration électronique singulière, indiquée dans la figure (4.11), et appelée « peigne de Dirac » : Comme l'écart entre les niveaux de Landau, $\hbar\omega$, varie en fonction du champ magnétique selon $\sqrt{n}$ (où n est l'indice du niveau de Landau) la densité en énergie de niveaux de Landau dans le plan dopé « 1 » sera beaucoup plus importante que dans les plans non dopés « 2 ».

Même à faible champ magnétique, le niveau de Fermi dans les plans non dopés va tomber dans les niveaux de Landau de bas indice, et il sera dans le niveau $n = 0$ dès que $B > B_C = hn_d/2e$, où n_d est la densité électronique. La spectroscopie infrarouge de niveaux de Landau pour les plans non dopés indique à ce propos que n_d vaut moins que $10^{10}cm^{-2}$, *i.e.* $B_C << 1T$ [98].

De plus, comme la position du niveau de Landau $n = 0$ ne change pas en fonction du champ magnétique, pour un champ magnétique supérieur à $1T$, le niveau de Fermi des plans non dopés « 2 » tombera toujours à l'intérieur du niveau $n = 0$, quelle que soit la valeur du champ. À l'opposé, le niveau de Fermi dans le plan dopé « 1 » tombera alternativement dans, et entre les niveaux de Landau de fort indice du plan « 1 ». À titre d'exemple, les dopages expérimentaux associés à un champ de 1 Tesla (pour lequel le taux de diffusion commence à être linéaire), donnent des indices de niveaux de Landau dans le plan « 1 » compris entre 30 et 40.

Tout ceci implique qu'un grand nombre d'états du plan dopé « 1 » seront, pour toute valeur de B, plus proches, énergiquement parlant, du niveau de Landau $n = 0$ des plans non dopés « 2 » que d'aucun autre niveau de Landau du plan « 2 ». À titre d'exemple, pour un champ de 1 Tesla et un dopage de $0,23eV$, 12 niveaux de Landau du plan « 1 » seront plus proches du niveau de Landau $n = 0$ que d'aucun autre niveau du plan « 2 ». Dans le cas d'un champ de 1 Tesla, et d'un dopage de $0.4eV$, 22 niveaux du plan « 1 » seront en correspondance avec le niveau $n = 0$

du plan « 2 ».

Ceci va nous mener à faire l'approximation suivante : nous allons postuler que les états électroniques du plan « 1 » à proximité du niveau de Fermi (et donc participant au transport) sont uniquement couplés au niveau de Landau $n = 0$ du plan « 2 ». De plus, nous allons restreindre notre étude à ces niveaux du voisinage de l'énergie de Fermi, sans considérer les autres dans notre modèle de structure électronique.

Les fonctions de Green $G_1^0(z)$ et $G_2^0(z)$ des plans découplés et sans défaut sont donc :

$$G_1^0(z) = \sum_{n=-N_L}^{n=N_L} \frac{N(B)}{z - n\hbar\omega} \quad , \quad G_2^0(z) = \frac{RN(B)}{z - E_{L0}} \tag{4.18}$$

Avec $\hbar\omega = \frac{eBV_F}{k_F}$ et $\frac{N(B)}{\hbar\omega} = n_0 = \frac{2k_F}{\pi\hbar V_F}$, k_F étant le vecteur d'onde de Fermi du plan dopé et n_0 sa densité d'états à l'énergie de Fermi sans champ magnétique. $2N_L$ est le nombre d'états du plan « 1 » que nous considérons (soit ceux contenus dans la fenêtre d'énergie de la figure (4.11)). Par simplicité, nous postulons que ces niveaux de Landau du plan « 1 » sont également espacés par $\hbar\omega$ où ω est la fréquence cyclotron, ce qui est vrai pour des n suffisamment grands. On rappelle que, pour un champ $B = 1T$, l'indice des niveaux de Landau du plan dopé est $n \simeq 30 - 40$, et, dans le spectre d'énergie à des dopages expérimentaux typiques, $2N_L \gtrsim 12$.

Nous avons, dans ces fonctions de Green, introduit le premier paramètre de notre modèle : R est ainsi le rapport des dégénerescences du niveau du plan « 2 » et des niveaux du plan « 1 ». R est égal à 1 si les deux plans sont équivalents (sans considérer le dopage), et R sera typiquement égal au nombre de plans non dopés. Comme celui-ci est inconnu, nous laissons ce paramètre libre. Nous nous permettons d'indiquer que R ne dépend, de fait, dans notre modèle, que du plan « 1 » et du niveau de Landau $n = 0$ du plan « 2 ». Ce dernier peut être aussi doublement dégénéré dans le cas d'un empilement de type Bernal [99] des plans non dopés.

Le second (et dernier) paramètre libre de notre modèle sera donc l'intensité du couplage entre les plans, V. Due à la nature locale des interactions entre orbitales p_z de deux plans, nous supposons que V ne dépendra pas du champ magnétique. Cela revient à considérer que le changement dans les états propres induit par le champ magnétique n'affecte pas la force du couplage. De plus V est pris constant dans la gamme d'énergie qui nous intéresse : tous les états du plan « 1 » considérés sont ainsi supposés couplés avec la même intensité au niveau de Landau $n = 0$ du plan « 2 ».

Dans l'optique de traiter à la fois l'effet de la diffusion intra-plan et le couplage inter-plan par le désordre, nous avons utilisé l'approximation standard de Born auto-cohérente (SCBA[5] par la suite). Malgré ses limitations, la SCBA constitue l'approximation standard la plus simple pour la description de l'effet du couplage sur la structure électronique. Comme nous sommes intéressés par la description de la structure électronique au voisinage immédiat du niveau de Fermi, cette approximation nous procurera la vision d'une règle d'or de Fermi auto-cohérente.

Nous sommes intéressés par les fonctions de Green $G_{1/2}(z)$ et les Self-énergies $\Sigma_{1/2}(z)$ des plans « 1/2 ». La densité d'états dans le plan « 1/2 » est donnée par $n_{1/2}(E) = -1/\pi Im(G_{1/2}(z))$, et les fonctions de Green sont calculées en itérant les formules suivantes :

$$G_1(z) = G_1^0(z - \Sigma_1(z)) \tag{4.19}$$

$$\Sigma_1(z) = |V|^2 G_2(z) - i\frac{\hbar}{2\tau_{1,1}} \tag{4.20}$$

$$G_2(z) = G_2^0(z - \Sigma_2(z)) \tag{4.21}$$

$$\Sigma_2(z) = |V|^2 G_1(z) - i\frac{\hbar}{2\tau_{2,2}} \tag{4.22}$$

Où V^2 est la valeur moyenne du couplage au carré entre les plans « 1 » et « 2 ».

Les termes $\hbar/2\tau_{1/2,1/2}$ représentent l'effet de la diffusion intra-plan. Dans les équations (4.18) à (4.22) les deux paramètres importants pour l'effet du couplage inter-plan sont R et V. Nous allons maintenant analyser les régimes associés à leurs valeurs respectives.

[5]SCBA : Self-consistent Born Approximation

4.3.4.1 Influence de R

Dans cette partie, nous nous concentrerons sur le voisinage de l'énergie E_{L0}, énergie du niveau de Landau $n = 0$: $z = E_{L0} + i\epsilon$. Nous n'avons par la suite pas besoin de considérer que E_{L0} soit strictement égale à E_F, cependant, étant donné que le niveau de Landau $n = 0$ est à moitié rempli, E_{L0} est dans les faits toujours proche du niveau de Fermi.

La limite à grand R donne :

$$G_1(z = E_{L0} + i\epsilon) \simeq -i\pi n_0 \tag{4.23}$$

et ainsi $n_1(E_{L0}) \simeq n_0$

D'après les équations (4.18) à (4.22), cela arrive quand

$$|Im\Sigma_1(E_{L0} + i\epsilon)|/\hbar\omega >> 1 \tag{4.24}$$

Dans cette limite, les parties réelles des Self-énergies et des fonctions de Green $\mathrm{Re}G_{1/2}(E_{L0} + i\epsilon)$ et $\mathrm{Re}\Sigma_{1/2}(E_{L0} + i\epsilon)$ sont négligeables.

Utilisant l'identité $\hbar/\tau = 2Im\Sigma$, où τ est le temps de vie électronique, on peut écrire les équations SCBA dans une forme identique à la règle d'or de Fermi *i.e.* :

$$\frac{\hbar}{\tau_1} = \frac{\hbar}{\tau_{1,1}} + 2\pi V^2 n_2 \tag{4.25}$$

$$\frac{\hbar}{\tau_2} = \frac{\hbar}{\tau_{2,2}} + 2\pi V^2 n_1 \tag{4.26}$$

Où les densités d'états sont

$$n_1 \simeq n_0 \tag{4.27}$$

$$n_2 = RN(B)\frac{2\tau_2}{\pi\hbar} \tag{4.28}$$

Ces équations nous permettent d'obtenir le taux de diffusion dans le plan dopé :

$$\frac{\hbar}{\tau_1} \simeq \frac{\hbar}{\tau_{1,1}} + \frac{2R}{\pi}\frac{\hbar\omega}{1+\alpha} \tag{4.29}$$

avec

$$\alpha = \frac{\hbar/\tau_{2,2}}{2\pi V^2 n_0} \tag{4.30}$$

α correspond au rapport des élargissements du niveau de Landau $n = 0$ du plan « 2 » consécutifs respectivement au mécanisme de diffusion intra-plan $\hbar/\tau_{2,2}$ et au couplage inter-plan $2\pi V^2 n_0$.

On voit que le taux de diffusion dans le plan dopé est logiquement l'addition de deux termes : le taux de diffusion intra-plan dans le plan dopé $\hbar/\tau_{1,1}$, et le taux de diffusion consécutif au couplage avec le plan « 2 ».

Ce dernier terme est proportionnel à $\hbar\omega$ et le taux de diffusion total dans le plan dopé **dépend donc linéairement du champ magnétique**. Le couplage inter-plan dans la limite à grand R nous permet donc d'obtenir un mécanisme de diffusion compatible avec le comportement expérimental.

Si l'on s'intéresse aux plans non dopés au travers du terme α, la largeur du niveau de Landau $n = 0$ est due à $\hbar/\tau_{2,2}$ et $2\pi V^2 n_0$, *i.e.* au désordre dans le plan « 2 » et au couplage avec le plan « 1 » dans la limite où sa densité est n_0. On voit ainsi que le désordre dans le plan « 2 » ($\hbar/\tau_{2,2}$) tend à diminuer le taux de diffusion dans le plan dopé, tandis que le désordre dans le plan « 1 » $\hbar/\tau_{1,1}$ tend à l'augmenter.

En effet, la diffusion par le plan « 2 » est favorisée par une grande densité d'états dans le plan « 2 », tandis que le terme $\hbar/\tau_{2,2}$ agit de sorte à réduire cette densité.

Si $\alpha >> 1$, le couplage entre les plans « 1 » et « 2 » n'a globalement pas d'effet (*i.e.* $\omega\tau_1 \simeq \omega\tau_{1,1}$), mais dans la limite opposée $\alpha << 1$ le taux de diffusion pour un électron dans le plan « 1 » augmente linéairement avec le champ magnétique et $\omega\tau_1 \leq \pi/2R$. Un couplage V comparable à

la diffusion dans le plan « 2 » permet donc de retrouver la saturation du produit $\omega\tau_1$ observée dans deux des échantillons.

Si l'on essaie de comprendre d'où provient cette dépendance en champ magnétique, ce mécanisme de diffusion peut s'interpréter dans des termes de règle d'or de Fermi : les matrices de saut $|V|^2$ entre les plans « 1 » et « 2 » sont constantes avec le champ magnétique, cependant que la densité d'états dans le niveau $n = 0$ augmente linéairement. En effet, la dégénérescence des niveaux de Landau du graphène varie en $4eB/h$.

On voit ainsi que notre modèle *a minima* nous permet de retrouver, dans la limite de grand R, un mécanisme de diffusion dont l'intensité croît avec le champ magnétique. De plus, pour une intensité de couplage V comparable à la diffusion intra-plan dans le plan « 2 », on retrouve la saturation à fort champ du produit $\omega\tau_1$. Il est important de signaler que ce mécanisme de diffusion est provoqué à la fois par le caractère multi-couche du système mais aussi par la non-dérive en champ magnétique du niveau de Landau $n = 0$ -caractéristique du graphène isolé- : c'est-à-dire exactement par les spécificités du graphène sur SiC $(000\bar{1})$. Notre modèle ne permettrait pas de retrouver un résultat similaire sans celles-ci.

Il nous reste désormais, dans la limite de grand R, à examiner la séparation entre niveaux de Landau dans le plan « 1 ». Celle-ci est en effet un prérequis à l'apparition d'oscillations de Shubnikov-de Haas dans la résistivité longitudinale ρ_{xx}, et, *a fortiori*, de l'observation de l'effet Hall quantique.

Si l'on étudie plus en détail l'apparition du régime de densité uniforme en énergie (et donc incompatible avec des oscillations de Shubnikov-de Haas) :

$$G_1(z = E_{L0} + i\epsilon) \simeq -i\pi n_0 \tag{4.31}$$

On voit qu'il survient systématiquement pour des valeurs suffisamment grandes de R.

En effet, si l'on se place dans le cas le plus propice à la bonne quantification des niveaux de Landau (qui est aussi le cas le plus simple à étudier analytiquement), c'est-à-dire $\hbar/\tau_{2,2} = \hbar/\tau_{1,1} = 0$, on voit, d'après les équations (4.18) à (4.22) :

$$G_1(z = E_{L0} + i\epsilon) = G_{1,0}(z - R\frac{N(B)}{G_1(z)}) \tag{4.32}$$

Cette équation est indépendante de la force du paramètre de couplage V, et dans ce cas n_1/n_0 et $2Im\Sigma_1/\hbar\omega = 1/\omega\tau_1$ sont seulement fonctions de $E_{L0}/\hbar\omega$ et R. Nous nous trouvons donc dans la limite où seule la position relative du niveau de Landau $n = 0$ compte. Cette position varie entre un niveau aligné sur des niveaux de Landau du plan « 1 » : $E_{L0}/\hbar\omega = 0,\ 1, \cdots$; et un niveau de Landau $n = 0$ entre les niveaux du plan « 1 » : $0 < E_{L0}/\hbar\omega < 1$.

Les oscillations de Shubnikov-de Haas apparaîtront dans le système quand la densité de porteurs du système à l'énergie de Fermi variera beaucoup avec le champ magnétique, c'est-à-dire lorsque le rapport $n_1(E_F)/n_0$ variera beaucoup en fonction de la position relative du niveau de Landau $n = 0$. Les cas extrêmes sont, bien entendu, les cas aligné et au milieu de deux niveaux du plan « 1 », soit $E_{L0}/\hbar\omega = 0$ et $E_{L0}/\hbar\omega = 1/2$.

Par ailleurs, si l'on condidère ces cas symétriques où le niveau de Landau $n = 0$ est aligné avec un niveau du plan « 1 », et le cas où le niveau de Landau $n = 0$ est entre 2 niveaux du plan « 1 », ce qui, par symétrie, assure que les parties réelles des Self-énergies et des fonctions de Green sont strictement nulles, le cas est soluble analytiquement.

On peut ainsi déduire la variation de $n_1(E_F)/n_0$ en fonction de R. Le résultat est montré dans la figure (4.12).

Pour les grands R, typiquement $R \gtrsim 1.5 - 2$, on obtient $n_1(E_F)/n_0 \simeq 1$. À ce point la différence entre les cas pourtant extrêmes où le niveau de Landau $n = 0$ est placé entre deux niveaux du plan « 1 » et en correspondance avec un niveau « 1 » devient négligeable : la densité d'états dans le plan « 1 » induite par la diffusion dans le plan « 2 » est à peu près constante. Par ailleurs, cette valeur de R est aussi le critère pour le régime de forte diffusion par le plan « 2 ». Dans ce cas on obtient la limite $\hbar/\tau_1 \simeq 2R/\pi\hbar\omega$, *i.e.* $\omega\tau_1 = \pi/2R$, ainsi que des oscillations de Shubnikov-de Haas inexistantes.

Une autre remarque est que, pour $R = 1$ et pour $E_{L0}/\hbar\omega = 0$, la densité d'états dans le plan « 1 » $n_1(E_F)$ diverge. En effet, dès que $R < 1$ il y a moins d'états dans le niveau de Landau $n = 0$

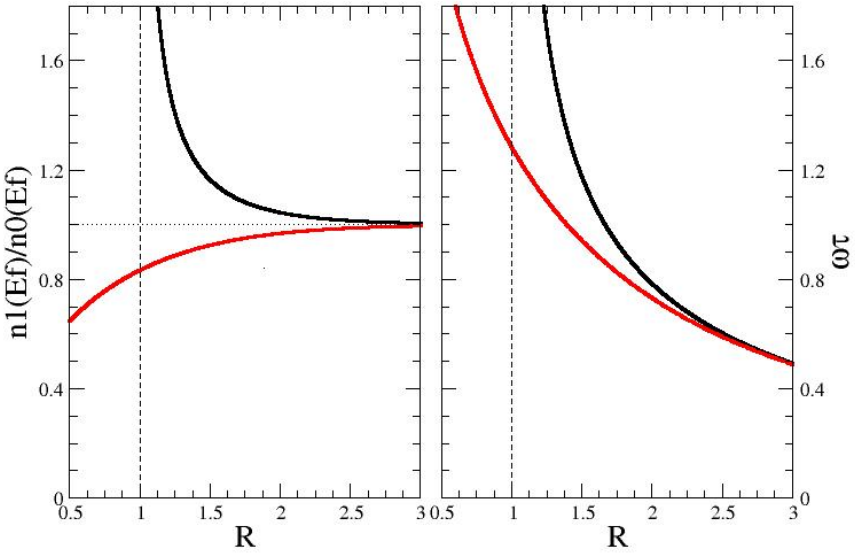


FIG. 4.12 – Comportements de la densité et du produit $\omega\tau$ en fonction de R. Gauche : valeur de $n_1(E_F)/n_0$ pour E_F en correspondance avec un niveau du plan « 1 », $E_{L0}/\hbar\omega = 0$ (ligne continue) et pour E_F entre 2 niveaux du plan « 1 » $E_{L0}/\hbar\omega = 1/2$ (ligne en pointillés). Droite : Même chose pour le produit $\omega\tau$. Le produit $\omega\tau$ obtenu de la sorte correspond aux valeurs expérimentales à fort champ. La difference entre les courbes des rapports $n_1(E_F)/n_0$ est directement proportionnelle à la capacité du système à montrer des oscillations de Shubnikov-de Haas.

que dans les niveaux de Landau du plan « 1 ». Cela implique la présence d'états non couplés dans le plan « 1 » et donc une densité $n_1(E_F)$ infinie.

Nous voyons ainsi que, postuler une valeur de R supérieure à $1,5$ dans notre modèle permet de reproduire l'ensemble des grandes lignes du comportement expérimental, sans faire varier la valeur de V. Le seul postulat établi sur celle-ci est pour l'instant que le terme α ne diverge pas. Nous allons maintenant examiner l'influence précise de V.

4.3.4.2 Influence de V

Jusqu'ici, nous n'avons considéré l'intensité du couplage inter-plan qu'au travers d'une valeur critique, extrêmement faible pour un taux de diffusion intra-plan faible dans le plan « 2 ». De fait, l'essentiel des équations que nous avons jusqu'ici dérivées ne dépendaient pas de V, ce qui fait du paramètre R le paramètre clé de notre modèle.

Cependant, au-delà de cette valeur critique aisée à atteindre dans la réalité, l'influence de V va se faire sentir lorsqu'une simplification, que nous avons faite jusqu'ici, sera incorrecte : ainsi, l'indépendance en V des équations de notre modèle à l'énergie de Fermi vient en partie du fait que nous avons postulé que $E_F = E_{L0}$.

En effet, dans ce cas, le niveau de Landau $n = 0$ du plan « 2 » fournit une densité d'états non nulle au niveau de Fermi, quel que soit l'élargissement provoqué par le couplage V. Cette densité d'états permet alors le mécanisme de diffusion par le plan « 2 », ce qui mène à une description correcte des propriétés expérimentales.

Dans les faits, l'énergie de Fermi va toujours se trouver à proximité du niveau E_{L0}. Cependant, si celui-ci n'est pas suffisamment élargi pour offrir une densité d'états non nulle à l'énergie de Fermi, les mécanismes évoqués plus haut ne seront plus dominants. Pour la complétude de notre modèle, nous devons donc étudier à quelles valeurs de V notre mécanisme de diffusion agira pour une position quelconque de l'énergie de Fermi par rapport à E_{L0}.

Nous allons alors nous intéresser à l'élargissement des niveaux de Landau par le couplage V. Nous avons calculé, au travers de la SCBA et pour des diffusions intra-plan très faibles, les densités d'états des deux plans pour différentes valeurs de V. Elles sont représentées dans la figure (4.13).

On voit que, si le plan conducteur possède toujours une densité d'états en regard du niveau de Landau $n = 0$ pour une valeur seuil de V très faible, la largeur du pic provoqué par la diffusion inter-plan varie fortement avec l'intensité du couplage.

Si l'on veut alors montrer que les phénomènes considérés plus haut vont être indépendants de la position de E_F et de E_{L0} ; la valeur critique pour V va être définie par $2\pi V^2 n_0/\hbar\omega >> 1$ ou $2\pi V^2 n_0/\hbar\omega << 1$.

En effet, la largeur W du niveau de Landau $n = 0$ du plan « 2 », et donc l'intervalle d'énergie sur lequel la structure électronique est modifiée par le couplage satisfait l'équation :

$$\frac{W}{\hbar\omega} = \tilde{W}\left(\frac{E_{L0}}{\hbar\omega}, \frac{V^2 n_0}{\hbar\omega}, R\right) \tag{4.33}$$

Dans la limite de grand V ($2\pi V^2 n_0/\hbar\omega >> 1$), tant que

$$\frac{|z - E_{L0}|}{\hbar\omega} \leq 2\pi \frac{V^2 n_0}{\hbar\omega} \tag{4.34}$$

Le terme $|z - E_{L0}|$ sera petit en comparaison de $|V^2 G_1(z)|$, et on retrouvera alors

$$G_1(z) = G_1^0(z - R\frac{N(B)}{G_1(z)}) \tag{4.35}$$

Dans cette limite, la position relative du niveau de Landau $n = 0$ par rapport aux niveaux du plan « 1 » , ainsi que la valeur exacte du couplage, n'interviendront plus dans les équations. En effet, $G_1(z)/n_0$ et $\Sigma_1(z)/\hbar\omega$ dependent alors de $z/\hbar\omega$ et R, mais pas de $E_{L0}/\hbar\omega$ et $2\pi V^2 n_0/\hbar\omega$.

La périodicité de $G_1^0(z = E + i\epsilon)$ en $\hbar\omega$ (4.18) implique la même périodicité pour $G_1(z = E + i\epsilon)$ et $n_1(E)$ dans cette limite.

Concernant la densité d'états dans le plan « 2 », on obtient à travers les équations (4.18), (4.19), et (4.22) :

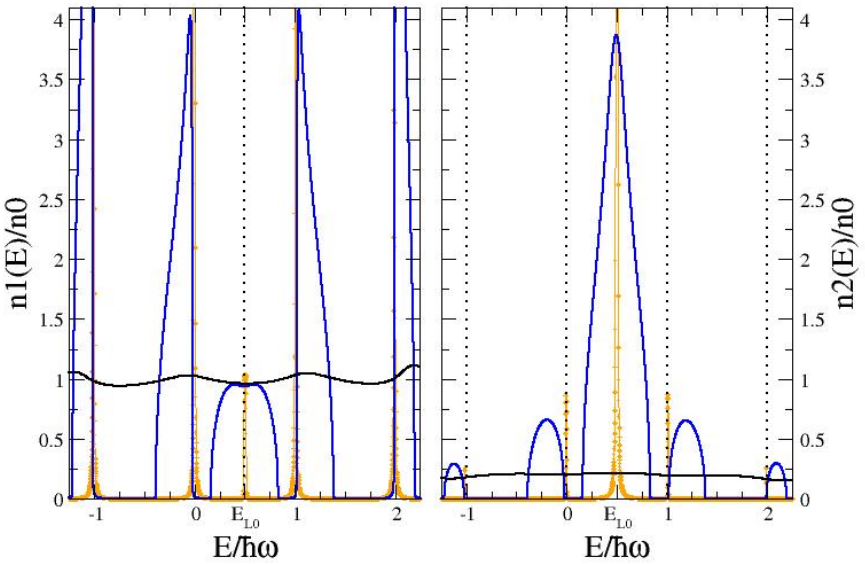


FIG. 4.13 – Densité d'états dans les plans « 1 » et « 2 » pour différentes valeurs du couplage V et pour $E_{L0}/\hbar\omega = 1/2$. Gauche : Densité d'états dans le plan « 1 ». Les pointillés indiquent la position du niveau de Landau $n = 0$. Droite : Densité d'états dans le plan « 2 », les pointillés indiquant les positions des niveaux de Landau du plan « 1 ». Le couplage sans dimension est $\pi V^2 n_0/\hbar\omega = 10^{-3}$ (courbe orange), 6.10^{-2} (bleue), et 1 (courbe noire). Ce calcul est fait dans la limite d'une très faible diffusion intra-plan $\hbar/\tau_{1/2,1/2} \to 0$ en prenant $R = 2$. Le couplage est donc toujours supérieur à la valeur seuil, et le plan dopé présente toujours une densité d'états en regard du niveau de Landau $n = 0$, indépendante de la valeur du couplage.

$$\frac{n_2(E)}{n_0} = \frac{R}{\pi^2} \times \frac{\hbar\omega}{V^2 n_0} \times \frac{n_0}{n_1(E)} \tag{4.36}$$

Donc $n_2(E)/n_0$ presente la même périodicité dans l'intervalle W.

Le poids spectral $RN(B)$ du niveau de Landau $n = 0$ s'étale sur une largeur W et donc, sachant que

$$\frac{n_2(E)}{n_0} \simeq \frac{R}{\pi^2} \times \frac{\hbar\omega}{V^2 n_0} \tag{4.37}$$

On obtient :

$$\frac{W}{\hbar\omega} \simeq \frac{\pi^2 V^2 n_0}{\hbar\omega} \tag{4.38}$$

Finalement, quand V est petit ($2\pi V^2 n_0/\hbar\omega << 1$), la largeur W devient négligeable $W/\hbar\omega << 1$, et les niveaux de Landau des plans « 1 »et « 2 »sont très peu hybridés (Fig. (4.13)).

On voit donc que $2\pi V^2 n_0/\hbar\omega \geq 1$ permet de retrouver l'intégralité des comportements pour une position quelconque du niveau de Fermi par rapport au niveau de Landau $n = 0$.

4.3.5 Effets sur le magnétotransport

D'ores et déjà, le mécanisme de diffusion qui mène à $\omega\tau \simeq 1$ et à $n_1(E_F) \simeq n_0$ pour $R \geq 1$ tend à détruire les oscillations de Shubnikov de Haas.

Quand la densité d'états est uniforme sur un intervalle d'énergie $W >> \hbar\omega$, ce qui est le cas dans les régimes de couplage fort (fig. (4.13)) ou quand la densité d'états dans le plan « 2 » est grande (fig. (4.12)), on peut appliquer la théorie semi-classique du transport.

Le temps de diffusion τ_1 est donné par

$$\frac{\hbar}{\tau_1} = \frac{\hbar}{\tau_{1,1}} + \frac{2\hbar\omega R}{\pi(1+\alpha)} \tag{4.39}$$

Où $\hbar/\tau_{1,1}$ est le taux de diffusion intra-plan. Aussi longtemps que α n'est pas trop grand, on peut évaluer le terme $2\hbar\omega R/(\pi(1+\alpha))$ comme étant voisin de $\hbar\omega$.

Le modèle est alors cohérent avec les résultats expérimentaux présentés au-dessus (fig. (4.8)) et avec l'équation (4.17).

Des oscillations de Shubnikov-de Haas peuvent se produire si le mécanisme de diffusion dépendant de B est détruit, *i.e.* quand $\alpha >> 1$.

Cela peut être dû par exemple à la présence de désordre dans le plan « 2 » qui « tue » alors la densité d'états, ou par un effet de confinement comme dans un ruban de largeur finie [100], comme ceux de la figure (4.8). Les oscillations de Shubnikov-de Haas peuvent donc être augmentées par la présence de désordre ou par le confinement.

Cet effet spectaculaire est observé dans les expériences [85].

De plus, si $R \gtrsim 1,5$, alors $\omega\tau$ et $n_1(E_F)/n_0$ sont approximativement indépendants de la position du niveau de Landau $n = 0$, $E_{L0}/\hbar\omega$, et les oscillations de Shubnikov-de Haas sont très petites.

Dans le cas d'une faible largeur des pics, les plans sont découplés et, étant donné que l'énergie de Fermi tombe alors obligatoirement dans le niveau de Landau $n = 0$ à moitié rempli, les oscillations de Shubnikov-de Haas ne peuvent pas être observées.

4.3.6 Conclusion

Nous avons, dans cette partie, développé un modèle pour expliquer les comportements anormaux du magnéto-transport dans le graphène épitaxié.

En nous fondant sur l'analyse des magnéto-résistances longitudinales et transverses de différents échantillons, ainsi que sur l'étude des oscillations de Shubnikov-de Haas, nous avons montré que les propriétés de transport pouvaient se comprendre en faisant intervenir un taux de diffusion linéaire avec le champ magnétique.

Afin de comprendre d'où pouvait provenir ce mécanisme, absent dans le graphène exfolié, nous avons bâti un modèle de structure électronique. Notre modèle s'appuie sur la prise en compte de

la structure singulière du graphène épitaxié sur la face terminée carbone du carbure de silicium, système multi-couche de plans de « graphène isolé » en interaction.

Nous avons montré, dans une description *a minima*, que la simple juxtaposition de plans dopés et non dopés conduisait à un mécanisme de diffusion linéaire en champ magnétique, et décrivait ainsi l'ensemble des caractéristiques principales du magnéto-transport dans le graphène épitaxié : résistivités linéaires en B, variation du produit $\omega\tau$ et faiblesse des oscillations de Shubnikov-de Haas.

Ce mécanisme de diffusion, consécutif au couplage inter-plan local par des écarts à l'empilement rotationnel parfait, correspond à des sauts électroniques du plan dopé vers le niveau de Landau $n = 0$ des plans non dopés. Ce niveau d'énergie nulle et non dépendante du champ magnétique, propriété unique du graphène, a une dégénérescence proportionnelle à B, expliquant ainsi la dépendance linéaire de la diffusion inter-plan. Celle-ci implique un taux de diffusion croissant avec un ordre de grandeur $\Delta(\hbar/\tau(B)) \simeq \hbar\omega$, compatible avec les expériences.

Nous avons expliqué ce mécanisme par des processus physiques simples et donné une analogie au travers de la règle d'or de Fermi. Dans cette vision, les matrices de saut entre plans restent constantes tandis que la densité d'états augmente dû à la dégénérescence en $4eB/h$ des niveaux de Landau dans le graphène.

Notre modèle fait intervenir deux paramètres, l'intensité du couplage inter-plan V, et la dégénérescence relative du niveau de Landau $n = 0$ des plans non dopés R.

Cette dernière reste le paramètre critique de notre modèle. Nous avons montré qu'une valeur de R supérieure à $1,5$ conduisait systématiquement (y compris pour une valeur du couplage V très faible) à un régime de forte diffusion des électrons de conduction par les plans non dopés. Cette diffusion et ses conséquences sur le magnéto-transport permettent de retrouver l'ensemble des propriétés singulières du graphène épitaxié sans postulat sur la valeur de V (en sus de celui sur la valeur seuil).

Afin de considérer les cas où le niveau de Fermi du système ne traverse pas le niveau de Landau $n = 0$ des plans non dopés, nous avons étudié la dépendance des propriétés du système en fonction du couplage V. Nous avons montré que les conclusions précédentes se généralisent à des positions quelconques du niveau de Fermi quand le couplage devient de l'ordre de l'écart entre niveaux de Landau dans le plan dopé.

À ce jour, la faiblesse de notre modèle tient dans le paramètre R. Notre modèle ne permet ainsi de décrire convenablement les expériences de magnéto-transport que quand la valeur de R est supérieure à $1,5$. Bien qu'il soit aisé d'imaginer un empilement menant à une telle valeur, notre modèle prédit la disparition des mécanismes décrits ici dans le cas d'un seul plan non dopé. Les expériences ne permettent hélas pas de trancher pour l'instant. Sur le plan théorique, ce paramètre, très général, est en fait la simplification de beaucoup d'inconnues (expérimentales et théoriques) du problème : nombre de plans non dopés, disposition des plans au-dessus du plan dopé, distribution des impuretés, taux de diffusion intra-plan, dépendance du couplage en énergie...

Une façon de retrouver systématiquement les propriétés de transport pour une valeur de R quelconque serait de considérer la diffusion par plusieurs niveaux de Landau des plans non dopés, par exemple $n = \pm 1$. Leur étalement conduirait alors, au minimum dans le cas d'un couplage V important, à une forte densité d'états dans les plans non dopés au voisinage du niveau de Fermi, qui permettrait de retrouver le mécanisme de diffusion avec un R -effectif cette fois- toujours supérieur à $1,5$.

Bien que de nombreux mécanismes puissent être imaginés afin de renforcer le modèle, nous pensons que faire cette étude systématique serait contre-productive. En effet, le système graphène sur SiC est d'une extrême complexité et les inconnues expérimentales sont légion. Les deux principales étant bien sûr la géométrie de l'interface, et le mécanisme conduisant à ne faire intervenir qu'un seul plan dopé dans la conductance, au lieu des deux ou trois sans doute présents dans le système. Faire une étude fine des propriétés de transport d'un tel système, à ce stade des connaissances expérimentales, serait pour le moment une entreprise vaine.

À ce titre, notre travail doit être vu comme une mise en évidence et une explication vraisemblable des mécanismes de diffusion à l'oeuvre dans les multi-plans de graphène, à défaut d'un modèle pouvant proposer des prédictions quantitatives. Ainsi, la simple prise en compte des nombreuses originalités structurales du système aura-t-elle permis de retrouver l'essentiel des propriétés de transport avec un nombre d'hypothèses restreint.

4.4 Transport électronique dans les constrictions nanométriques de graphène

4.4.1 Introduction

Cette section détaille l'étude effectuée sur les nano-structures de graphène. Elle se consacre au calcul des propriétés de transport de structures composées d'une constriction nanométrique, couplée à des contacts mésoscopiques, comme indiqué dans la figure (4.14). Ces constrictions pourront être de simples ouvertures, des rubans voire des objets plus complexes.

L'intérêt de la communauté pour les propriétés de transport de telles structures est intimement lié à celui rencontré, depuis leur découverte, par l'étude du transport des nanotubes de carbone, avec lesquels elles partagent plusieurs propriétés. Bien que leur synthèse soit encore délicate [101, 102, 103], des travaux rapportant les propriétés de transport de constrictions ont déjà fait leur apparition dans la littérature. Comme dans le cas des nanotubes de carbone, les rubans de graphène peuvent ainsi être considérés comme des cristaux unidimensionnels, tandis que des constrictions, comme celle illustrée dans la figure (4.14), répondent à la géométrie conventionnelle de boîtes quantiques. Comme dans le cas des nanotubes, la géométrie des nano-structures de graphène va être un paramètre clé de leur caractère métallique ou isolant. De plus, la nature surfacique du graphène étant plus compatible avec les procédés de lithographie optique actuels, on peut imaginer que la sélection géométrique de ce caractère métallique ou isolant puisse se faire de façon plus aisée.

Un autre aspect essentiel, motivant les recherches sur ces constrictions, est l'homogénéité chimique entre les contacts -métalliques- de graphène et les nanostructures. Cette homogénéité chimique permet *a priori* d'écarter les difficultés -critiques- de connexion, qui se sont présentées dans le cas des nanotubes de carbone (rendant ainsi leurs caractéristiques de transport difficilement reproductibles). Elle permettrait ainsi de supprimer les problèmes de connexion entre des structures 0, 1 et $2D$.

C'est dans le but d'examiner quelle pouvait être cette connexion que nous avons appliqué notre méthode de calcul des résistances de contact, développée au chapitre 3. Celle-ci se prétait bien à l'étude d'un système composé d'une constriction nanométrique de graphène, reliée selon différentes géométries à des contacts composés de demi-plans de graphène infinis. Notre intention première était alors de calculer les propriétés de conductance en fonction de l'angle d'ouverture des contacts. Nous avons commencé par l'étude du cas supposé le plus simple, où les contacts sont deux demi-plans de graphène. Cependant, la simple prise en compte des contacts en forme de demi-plans dans le calcul de transport a révélé une physique très riche, et beaucoup plus variée que ce que l'on aurait pu supposer en première instance.

Nous étudierons donc, par la suite, un système composé de 2 demi-plans de Graphène couplés à une contriction. Celle-ci pouvant être une boîte quantique, un ruban, ou simplement une constriction comme indiqué dans la figure (4.14).

Dans un premier temps, nous commencerons par étudier le cas le plus simple, où la constriction de graphène se résume à une fente de largeur W et de longueur négligeable. Ce cas nous mènera à identifier une phénoménologie des résistances de contact dans de tels systèmes, que nous identifierons comme étant dues à de la diffraction. Cette observation nous fera définir un nouveau concept, celui de *barrière de diffraction*. Armés de ce concept, nous pourrons étudier les cas plus complexes des nano-rubans de longueur finie, et des boîtes quantiques. Nous finirons cette section par une proposition de synthèse d'un nouveau type de boîte de quantique.

4.4.1.1 Structure électronique des rubans de Graphène

Dans cette section, nous rappelons brièvement la structure électronique de ce qui constituera la « brique élémentaire » des structures étudiées par la suite, à savoir les nano-rubans de graphène. Ceux-ci sont décrits en détail dans de nombreux travaux [104], étudiant un grand nombre de géométries différentes. Notre ambition se bornera ici à introduire les deux types de rubans qui nous serviront par la suite : le ruban *armchair* métallique, et le ruban *zigzag*.

Les premières études de la structure électronique des nano-rubans sont liées aux études sur la structure électronique des nanotubes [104]. En effet, un nanotube monofeuillet peut être décrit en première approximation comme un ruban de graphène enroulé sur un cylindre. La géométrie et le

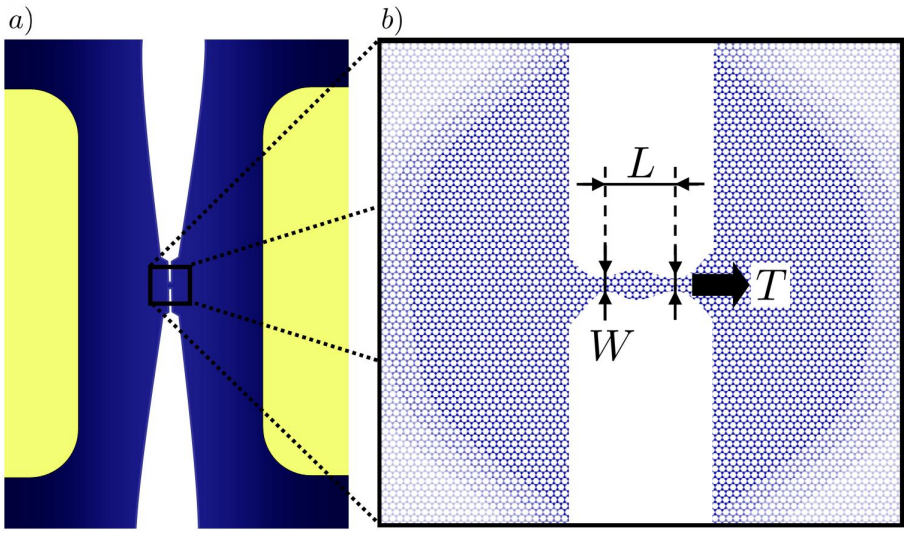


FIG. 4.14 – Schéma de principe des systèmes étudiés dans cette section. On cherchera à calculer la transmittance T d'une structure nanométrique (boîte, constriction, ruban) de longueur L et de largeur d'entrée W, entourée par 2 demi-plans infinis mésoscopiques de plusieurs centaines de nanomètres. Nous ferons varier les paramètres L et W ainsi que, dans une moindre mesure, l'enveloppe des constrictions afin de voir leurs effets sur la conductance du système.

rayon d'un nanotube dépendent de l'orientation et de la largeur du ruban découpé dans le réseau hexagonal du graphène. Les états propres du nanotube sont simplement ceux du graphène, avec des conditions aux limites périodiques d'un bord à l'autre. Par rapport aux états de Bloch du graphène, on a donc une quantification de la composante du vecteur d'onde suivant la direction orthogonale au ruban replié. Cette règle de quantification supplémentaire sur la relation de dispersion mène au fait que le point de Dirac ne fait pas toujours partie de la projection de la structure électronique du graphène sur l'axe du nanotube. La géométrie du tube devient alors le paramètre critique pour définir le caracère métallique ou semi-conducteur du nanotube.

Les nano-rubans de graphène sont, pour leur part, classifiés selon leurs bords. Ceux-ci peuvent être *zigzag* ou *armchair* comme illustré dans la figure (4.15), ou composés d'un mélange des deux. Les classifications sont, dans ce dernier cas, faites à partir de l'angle de coupe d'un plan de graphène donnant le ruban (angle variant par convention de 0° pour le *armchair*, à 30° pour le *zigzag*), ou du pourcentage de bords *zigzag* et *armchair* dans le ruban. Attention, la classification des nano-rubans de graphène étant faite à partir de leurs bords, le ruban *zigzag* correspond à « l'équivalent déroulé » d'un nanotube *armchair*, et réciproquement.

Comme dans le cas des nanotubes, la présence de bords peut être vue comme une condition posée sur les valeurs permises du vecteur d'onde perpendiculaire aux bords. Cependant, cette analogie nanotube - nano-ruban s'applique pleinement **uniquement dans le cas des rubans *armchair***. Dans ce cas, la structure électronique du ruban *armchair* est bien la projection de la structure électronique du plan de graphène sur la direction du ruban. De même, comme dans le cas des nanotubes, la largeur du ruban contrôle de façon critique le caractère métallique ou isolant du système. On retrouve d'ailleurs une relation propre aux nanotubes, à savoir que le ruban est métallique si $N = 3M - 1$ où M est un entier, dans les conventions de la figure (4.15), et isolant dans les autres cas.

Ceci n'est pas vrai dans le cas des rubans *zigzag*. Quelle que soit la largeur du ruban *zigzag*, l'état de valence de plus haute énergie et l'état de conduction de plus basse énergie sont toujours dégénérés de $k = 2\pi/3$ à $k = \pi$ (dans la direction du ruban), alors que cette dégénérescence apparaît uniquement à $k = 2\pi/3$ dans la relation de dispersion du graphène projetée sur l'axe *zigzag*. En effet, cette dégénérescence et ces bandes essentiellement plates présentes au niveau de Fermi ne proviennent pas des bandes intrinsèques du graphène. Si l'on s'intéresse aux fonctions d'onde correspondant à ces états, on s'aperçoit qu'elles sont complètement localisées sur les bords

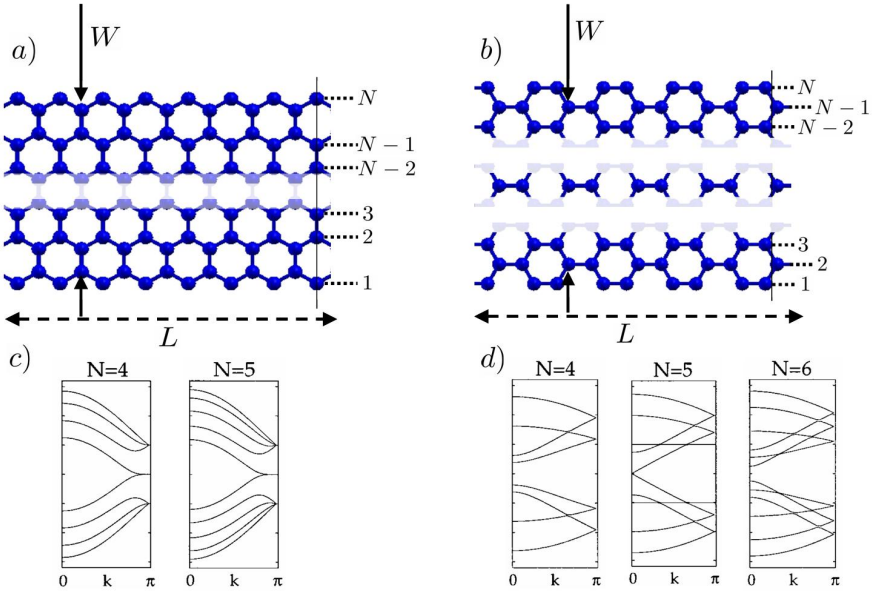


FIG. 4.15 – Géométrie et structure éléctronique des rubans de graphène *armchair* et *zigzag* d'après [104]. Les largeurs des rubans sont indiquées par W et par N. W correspond à notre notation -orientée transport- en termes de nombres de canaux de conductance disponibles (*i.e.* en termes du nombre minimal d'atomes dans la largeur du ruban), tandis que N est repris de [104]. La correspondance entre les conventions est $W = (N-1)/2$ dans le cas *armchair* conducteur et $W = N$ dans le cas *zigzag*. À noter le fait que l'état de bord du ruban *zigzag*, non présent dans nanotubes *armchair*, possède une dispersion exponentielle et n'est pas dû à une troncature de la zone de Brilloin du graphène. Nous ne considérons par la suite que les cas du *armchair* métallique ($N = 5,\ 8,\ 11, \ldots$) et du *zigzag*.

du ruban. Ces deux bandes deviennent, à ce titre, de plus en plus aplaties lorsque le ruban est large. Nous les désignerons par la suite sous le nom d'état de bords du ruban *zigzag*. La principale conséquence de cet état de bords est de rendre l'ensemble des rubans *zigzag* métalliques, quelle que soit leur largeur.

Bien qu'il existe un grand nombre de rubans intermédiaires entre les deux cas extrêmes *armchair* et *zigzag*, nous nous bornerons par la suite à l'étude des propriétés de transport et des résistances de contact de ces rubans. De plus, parmi les rubans *armchair*, nous ne considèrerons que les rubans métalliques.

4.4.1.2 Calculs des résistances de contact dans les constrictions de graphène

La structure électronique des systèmes étudiées sera décrite en liaisons fortes. Les liaisons pendantes aux bords des constrictions et des demi-plans seront supposées passivées par des atomes d'hydrogène, ce qui a pour effet de ne pas changer les énergies de site des atomes situés sur les bords.

Toutes les études suivantes ont été faites grâce à notre méthode de calcul des résistances de contact développée au chapitre 3.

Bien que nous ayons donné les principes de son application à l'occasion de la description de la méthode, nous donnons ici une brève description des détails de son application au cas concret des constrictions de graphène.

La structure électronique étant décrite en liaisons fortes, il est très aisé de définir un goulot d'étranglement d'une épaisseur de quelques atomes de chaque côté de la constriction (fig. (4.16)). Notre méthode implique alors de faire 2 calculs de récursion matricielle sur les restrictions du Hamiltonien de part et d'autre de la constriction nanométrique. Ces calculs définissent les canaux effectifs de conduction.

Il est important de relever que la convergence des coefficients dans le cas du graphène est très lente. Un exemple typique de la variation des coefficients en fonction du nombre d'itérations est d'ailleurs reporté dans la figure (4.17). Même s'il est en général périlleux de faire une analyse physique de la facilité de la convergence, il est important de garder à l'esprit qu'un état est étendu sur une zone de plus en plus grande au fur et à mesure que le nombre d'itération croît.

À titre d'exemple, dans une description liaisons fortes « premiers voisins » de la structure électronique, les états associés à l'itération 80 vont être localisés dans une zone d'environ $12nm$ autour du sous-espace initial. Pour autant, les valeurs propres des énergies de site sont à $0,1eV$ de la valeur de convergence, soit une erreur d'un trentième de l'intégrale de saut. On voit ainsi qu'une approche de type « molécule étendue » aurait dû considérer une « boîte » de plusieurs dizaines de nanomètres pour permettre d'atteindre une valeur de conductance satisfaisante.

De plus, le nombre d'itérations requises et la variation des énergies de site et de saut nous indiquent -avant même de faire le calcul de conductance- que des phénomènes de rétrodiffusion et donc de résistance de contact vont avoir lieu sur une très grande distance autour de la jonction. Nous expliquerons dans la section suivante pourquoi ces phénomènes ont lieu sur des distances beaucoup plus importantes dans le graphène que dans la plupart des autres matériaux.

Les énergies de site convergées sont de $0eV$ dans le demi-plan. Néanmoins, s'il est possible de procéder à un nombre d'itérations arbitrairement grand afin de se rapprocher de cette valeur, nous démontrerons dans la section suivante que le nombre d'itérations requis pour atteindre $0eV$ diverge, et expliquerons pourquoi cela est dû à la nature de la résistance de contact dans le graphène, qui s'exerce, à proximité du point de Dirac, sur des distances infinies.

Dans l'ensemble de notre étude, qu'elle porte sur des rubans *armchair* ou *zigzag* de tailles quelconques, nous nous restreindrons à une précision de $0.01eV$ -soit $1/300$ de l'intégrale de saut-, amplement suffisante pour avoir une description des phénomènes de résistance à proximité du point de Dirac.

4.4.2 Effets de Diffraction

4.4.2.1 Comportement en fonction de W, Interférences et taux d'injection

Nous allons tout d'abord considérer le cas le plus simple d'une constriction de graphène, une *ouverture* nanométrique de longueur $L \to 0$ et de largeur W variable. La zone *conducteur* correspondante est alors une « brique élémentaire » de ruban de graphène, *i.e.* un ou une série

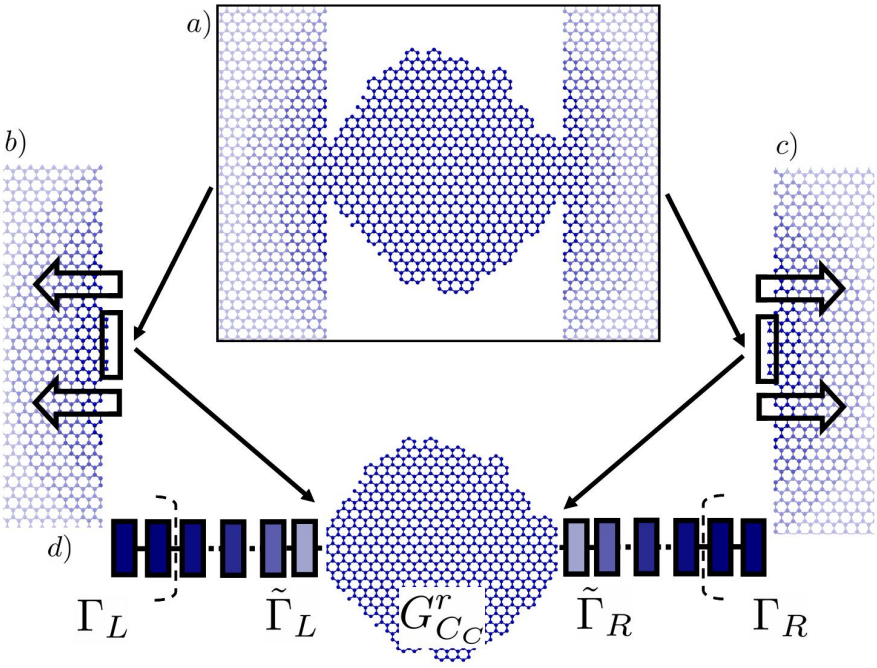


FIG. 4.16 – Calcul de la conductance dans les constrictions de graphène par la méthode de la récursion matricielle exposée au chapitre (3). À partir de la géométrie d'une constriction a), on applique la récursion matricielle aux restrictions du Hamiltonien à gauche b) et à droite c) de la jonction, calculant ainsi les canaux effectifs. Ces 2 calculs définissent alors les parties L, C_L, C_R et R définies dans le chapitre (3), tandis que la nanostructure est la zone C_C. Une fois calculés les canaux effectifs, la conductance s'obtient d) en calculant les grandeurs $\Gamma_{L/R}$ et $\tilde{\Gamma}_{L/R}$ à partir des canaux effectifs, et G_{C_C}. À noter que les $\Gamma_{L/R}$ et $\tilde{\Gamma}_{L/R}$ n'ont pas besoin d'être recalculés dans le cas où la géométrie de la jonction change, du moment que les sous-espaces initiaux du calcul de récursion ne sont pas modifiés.

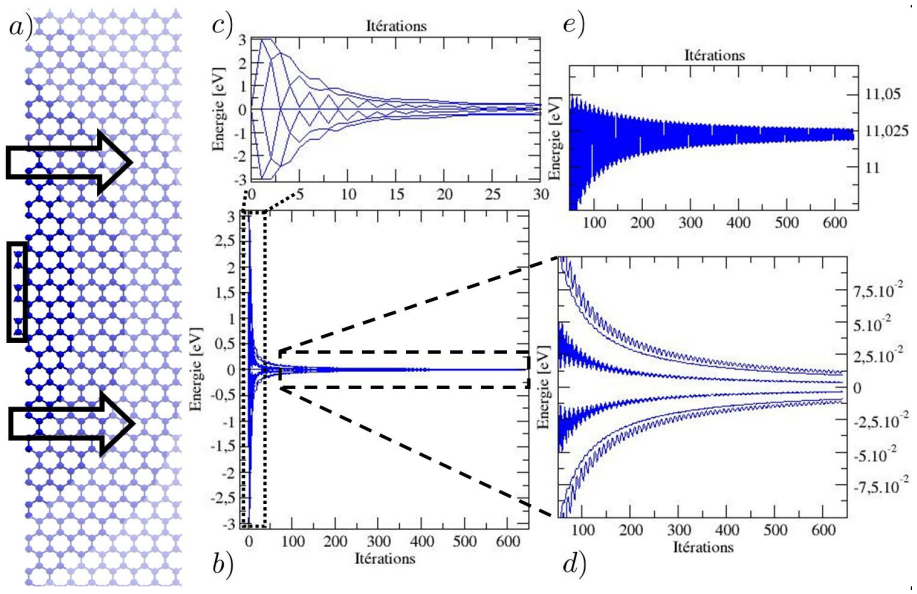


FIG. 4.17 – Exemple du comportement des coefficients dans la méthode de la récursion matricielle. Cas d'un sous-espace initial *zigzag* de largeur $W = 6$. La récursion matricielle (a)) effectuée sur le demi-plan infini de graphène a besoin de plus de 600 itérations pour atteindre une convergence de $0.01eV$ sur les énergies de site (b)), c'est-à-dire les valeurs propres des matrices $A(i,j)$ de récursion. Un agrandissement des premières itérations (c)) permet de voir la transition des énergies de site, de « valeurs rubans » à des « valeurs plans », tandis qu'un agrandissement des dernières itérations (d)) montre la lente convergence des énergies de site vers la « valeur plan » de $0eV$. En e) est exprimée une valeur déduite des intégrales de saut $B(i,j)$, à savoir $\sqrt{\mathrm{Tr}[B^\dagger \times B]}$

d'hexagones étalés sur la largeur W, comme indiqué dans la partie gauche de la figure (4.18). Les effets consécutifs à la résistance de contact sont alors exacerbés et l'on peut supposer que la structure électronique du « ruban » ainsi défini joue alors un rôle minimal.

Néanmoins, afin que les effets de résistance de contact soient observables, le ruban doit présenter des canaux de conduction dans l'ensemble du spectre et, en particulier, à proximité du point de Dirac. Pour cela, nous avons uniquement considéré les cas de « briques élémentaires » de rubans métalliques.

Nous nous trouvons donc dans le cas où l'ensemble des éléments du dispositif, pris séparément, ont une densité d'états non nulle à proximité du niveau de Fermi. Les caractéristiques de conductance de telles structures sont indiquées sur la figure (4.18).

L'aspect le plus évident est que, quelle que soit la largeur de l'*ouverture*, l'ensemble des caractéristiques de conductance présentent un zéro de conductance au point de Dirac, ainsi que des valeurs très faibles dans sa proximité immédiate. Ce résultat peut paraître de prime abord contre-intuitif, étant donné le caractère métallique de l'ensemble des éléments du système demi-plan - *ouverture* - demi-plan. De plus, même si nous présentons ici les résultats pour différentes largeurs de « rubans » *zigzag*, les « rubans » *armchair* métalliques présentent eux aussi ce type de caractéristiques.

Le fait que le système ne conduise pas est donc -si l'on se rappelle l'expression de la conductance- le fruit d'interférences destructives dans les zones *fil* - *conducteur* - *fil* intervenant dans l'expression du propagateur G_C. Notre formule de Fisher-Lee généralisée (3.4.4) va justement nous permettre d'identifier les zones où s'exerce la résistance, en exprimant la conductance en fonction des taux d'injection renormalisés $\tilde{\Gamma}_{L/R}$ et de la fonction de Green de la zone *conducteur*, G_{C_C}.

L'analyse en fonction de ces grandeurs -non reportée ici- montre que ce sont les taux d'injections renormalisés à la sortie des *fils* $\tilde{\Gamma}_{L/R}$ qui présentent un zéro à l'énergie de Dirac.

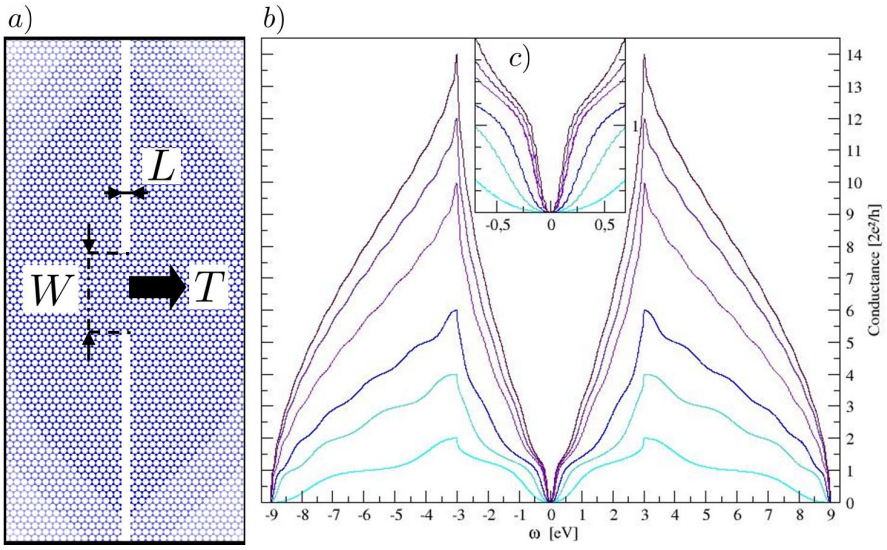


FIG. 4.18 – Conductance d'*ouvertures* pour différentes largeurs W d'un ruban *zigzag* de longueur L minimale, dans la géométrie indiquée en a). b) : Caractéristiques de conductance pour des rubans de largeur $W = 2,\ 4,\ 6,\ 10,\ 12,\ 14$ (du plus clair au plus foncé). Outre une loi d'échelle en fonction de leur taille, l'ensemble des rubans présentent une conductance nulle à proximité du point de Dirac comme indiqué en c).

Si l'on se rappelle que :

$$\tilde{\Gamma}_{L/R} = H_{C_C - C_{L/R}} \tilde{G}^{a/r}_{C_{L/R}} \Gamma_{L/R} \tilde{G}^{r/a}_{C_{L/R}} H_{C_{L/R} - C_C} \tag{4.40}$$

Et que les $\Gamma_{L/R}$ sont les taux d'injections de formes très semblables à des modèles à une bande métallique (et présentant donc des densités d'états non nulles à $0eV$), on voit que la résistance est contenue dans les propagateurs des fils $\tilde{G}_{C_{L/R}}$.

Les effets d'interférences sont donc contenus dans les propagateurs des *fils*. De plus, une loi d'échelle entre les conductances des différents rubans semble présente, en fonction de leur largeur W. Nous analyserons ce point au prochain paragraphe, où nous verrons que l'ensemble de ces observations peut s'interpréter en termes de phénomènes de diffraction des électrons par l'entrée de la constriction.

4.4.2.2 Mise en évidence des effets de diffraction

Cette loi d'échelle peut être mise en valeur en traçant la conductance en fonction de $\omega/hv_F \times W$, c'est-à-dire en fonction de W/λ (Fig. (4.19)), où λ est la longueur d'onde des électrons, qui diverge au point de Dirac, donnée par :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p} = \frac{hv_F}{E}, \tag{4.41}$$

Avec $v_F \simeq 1 \cdot 10^6$ ms^{-1} [105].

Trois observations viennent alors immédiatement à l'esprit :

- Les caractéristiques de conductance en fonction de W/λ se superposent parfaitement à proximité du point de Dirac.
- De plus, la conductance montre un comportement quadratique en W/λ pour $-0,2 \lesssim W/\lambda \lesssim 0,2$.
- Enfin, la conductance devient proportionnelle à W/λ au-delà de $\pm 0,4$, les deux régimes se chevauchant autour de $\pm 0,3$.

Si l'invariance en W/λ est un indice fort concernant la présence de phénomènes de diffraction, les 2 derniers points peuvent aussi s'interpréter en ces termes :

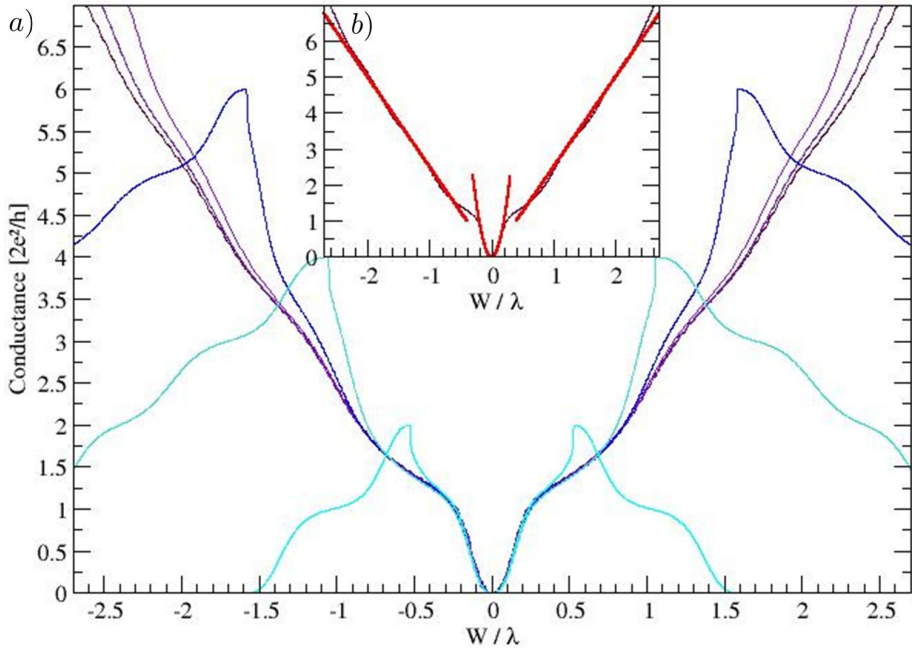


FIG. 4.19 – Conductance d'*ouvertures* pour différentes largeurs W tracée en fonction de W/λ. a) : Caractéristiques de conductance en fonction de W/λ pour les *ouvertures zigzag* de longueur L minimale, et de largeur $W = 2,\ 4,\ 6,\ 10,\ 12,\ 14$ (du plus clair au plus foncé). Ces courbes sont (avant multiplication) les mêmes que celles de la figure (4.18). b) : Conductance d'un ruban de largeur $W = 14$ comparée aux fonctions quadratique $f(W/\lambda) = 25(W/\lambda)^2$ à faible W/λ, et linéaire $f(W/\lambda) = 2.5(W/\lambda)$ pour $W/\lambda > 0,4$

Ainsi, une transmittance proportionnelle à W/λ, quand $W/\lambda \gg 1$, rappelle très fortement l'optique ondulatoire, et la diffraction de Kirchhoff. Dans ce régime, en optique, l'amplitude d'une onde transmise au travers d'un trou est proportionnelle à sa surface, ce qui -dans un système à $2D$ comme le nôtre- se généraliserait à une amplitude proportionnelle à la largeur du trou W.

De plus, le comportement quadratique à faible W/λ possède lui aussi un analogue optique, puisque le régime de diffraction de Bethe [106], solution des équations de Maxwell quand $W/\lambda \ll 1$, consiste en une dépendance quadratique de la transmission avec l'aire de la surface.

Au-delà d'une approche phénoménologique, la présence de ces figures de diffraction sur la conductance s'explique en fait par les similitudes entre l'équation de Dirac et les équations de Maxwell. En effet, la loi d'échelle concernant la transmission à travers une fente en optique vient de l'invariance d'échelle des équations de Maxwell. Ici, l'équation de Dirac peut être écrite dans une formulation ne faisant intervenir que des grandeurs sans dimension :

$$\hbar v_{\mathrm{F}} \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}} = E\psi \quad \Longrightarrow \quad \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\mathbf{r}}} = 2\pi\psi, \tag{4.42}$$

Où $\boldsymbol{\sigma}$ sont les matrices de Pauli, ψ étant un pseudo-spineur à deux composantes, et $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/\lambda$.

La forme invariante d'échelle (*i.e.* dépendant de $\mathbf{r}/\lambda$) de l'équation de Dirac découle en fait de la relation de dispersion linéaire $E = hv_{\mathrm{F}}/\lambda$. Cela a pour conséquence que la conductance présente une invariance d'échelle $C(x\lambda, xW) = C(\lambda, W)$, et qu'elle dépend uniquement de l'argument restreint W/λ, soit $C(\lambda, W) = C(W/\lambda)$.

En effet, considérons un système où les demi-plans sont momentanément remplacés par des rubans de largeur $\tilde{W}$. L'axe de symétrie du ruban est perpendiculaire à l'*ouverture*, passant par son centre. Lorsque l'on veut procéder au confinement de fermions de Dirac dans la limite continue [107], l'adjonction d'une simple barrière de potentiel est insuffisante. Le langage propre à l'électrodynamique quantique ne fait alors pas intervenir un potentiel mais un terme de masse fictive M, égale à 0 dans le ruban et tendant vers l'infini dès lors que les électrons sont hors de la

limite W. Ce terme de masse permet de reproduire l'inaptitude des électrons à sortir du ruban, et donc le confinement. La conductance pour un demi-plan de graphène où $\tilde{W} \to \infty$ est alors donnée par $C(\lambda, W, M) = lim_{\tilde{W}\to\infty} C(\lambda, \tilde{W}, W, M)$. Si nous prenons des conditions aux limites qui préservent la loi d'échelle (comme celles nous ayant servi plus haut, ou pour des modèles de confinement dans la limite continue), il y a une correspondance univoque entre les états de diffusion à la longueur d'onde λ dans des demi-plans de largeur $\tilde{W}$ confinés par une masse M et une *ouverture* de largeur W, et ceux à la longueur d'onde $x\lambda$, dans des demi-plans de largeurs $x\tilde{W}$ confinés par une masse M/x et une *ouverture* de largeur xW. Cela implique que la conductance satisfait $C(\lambda, \tilde{W}, W, M) = C(x\lambda, x\tilde{W}, xW, M/x)$. Comme $M \to \infty$, nous avons bien, dans la simplification continue, que $C(x\lambda, xW) = C(\lambda, W) = C(W/\lambda)$.

On voit de plus que ce comportement universel s'arrête pour des longueurs d'onde plus petites, en l'occurence à $\lambda \lesssim 4nm$, soit $\simeq 1eV$, ce qui correspond à des énergies où la description de la structure électronique par l'équation de Dirac effective cesse d'être valide.

Expérimentalement les longueurs d'onde obtenues dans des échantillons de graphène exfoliés, à défaut d'être infinies, sont fixées par le dopage résiduel et peuvent être de plusieurs centaines de nanomètres. Cette valeur reste bien au-delà des tailles de constrictions permises par les technologies actuelles, et ce type de phénomène devrait être observable.

4.4.2.3 Barrières de Diffraction

L'étude précédente sur les *ouvertures* montre donc clairement l'existence de phénomènes de diffraction des électrons par une constriction de taille comparable à leur longueur d'onde. Sur le plan du transport électronique, ce phénomène s'apparente à une résistance de contact présente à chaque bord de l'*ouverture*. L'entrée de l'*ouverture* devient complètement réfléchissante pour les longueurs d'onde très importantes comparées à la largeur W, *i.e.* la résistance de contact devient alors infinie.

Le lien entre le concept optique de diffraction et les propriétés de transport se trouve donc dans le coefficient de réflexion d'une onde incidente à l'entrée de la constriction $R(\omega)$ qui peut être associé à la résistance de contact.

Nous allons, dans ce paragraphe, montrer qu'il est possible de calculer ce coefficient de réflexion $R(\omega)$, et que les résistances de contact associées aux phénomènes de diffraction agissent véritablement comme des *barrières de diffraction*. Ce nouveau concept, que nous introduisons dans cette étude, nous permet de fait de décrire précisément les caractéristiques de transport des systèmes considérés dans ce chapitre, tout en fournissant une description intuitive des phénomènes à l'œuvre.

Le système associé au calcul de $R(\omega)$ est un système constitué d'un ruban métallique semi-infini et d'un demi-plan, comme indiqué dans la figure (4.20). Ce système est la réunion de deux parties balistiques, et la propagation des électrons ne souffrira aucune résistance dans chacune de ces sections. Tout électron injecté du plan vers le ruban et du ruban vers le plan sera alors transmis. Les seuls phénomènes de résistance pouvant expliquer la différence avec le cas du ruban balistique seront ainsi associés à la transmission de la barrière de diffraction. Nous avons calculé cette transmission dans les gammes d'énergie comprenant un seul canal de conduction, c'est-à-dire à proximité du point de Dirac.

Une fois déterminée la transmittance $T(\omega)$ d'un tel système, le coefficient de réflexion $R(\omega)$ est simplement $1-\mathcal{T}(\omega)$. S'il n'y avait aucun phénomène de réflexion en entrée, nous observerions une conductance égale à un quantum de conductance (courbes en pointillés dans les parties droite de la figure (4.20)). Au lieu de cela, le comportement de cette demi-jonction (Fig. (4.20), lignes continues) s'éloigne grandement du cas balistique, quelle que soit la géométrie du ruban, pour tomber à zéro à l'énergie de Dirac, comme dans le cas des *ouvertures*, ce qui veut dire que le coefficient de réflexion $R(\omega = 0)$ est égal à 1, et que la hauteur de la barrière de diffraction diverge.

Les caractéristiques de conductance des demi-jonctions, que nous avons calculées ici, vont nous servir de base dans l'étude des comportements des dispositifs composés de constrictions de graphène.

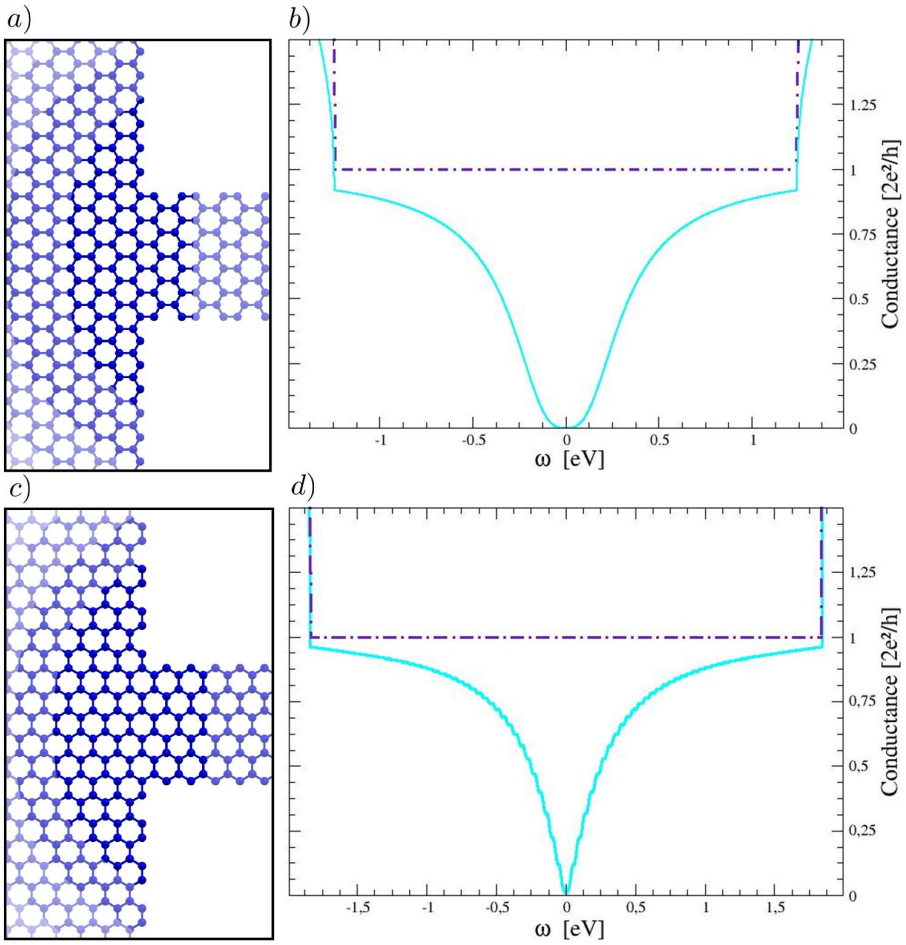


FIG. 4.20 – *Barrière de diffraction* électronique à un contact, dans le cas d'un ruban *armchair* métallique $N = 11$ ($W = 5$) et d'un ruban *zigzag* $N = W = 6$. Partie gauche : Géométrie du contact dans le cas de rubans *armchair* (a)) et zigzag (c)) semi-infinis, couplés à des demi-plans infinis de graphène. Partie droite : Conductances b) et d) associées respectivement aux dispositifs a) et c), en lignes pleines. Cette conductance est égale à $2e^2/h \times \mathcal{T}(\omega)$, où $\mathcal{T}(\omega) = 1 - R(\omega)$ est la transmittance associée à la barrière de diffraction. En pointillés sont indiquées les conductances associées aux rubans balistiques. Attention, les échelles d'énergie sont différentes en b) et d) afin de représenter la pleine largeur de spectre comprenant un canal de conduction.

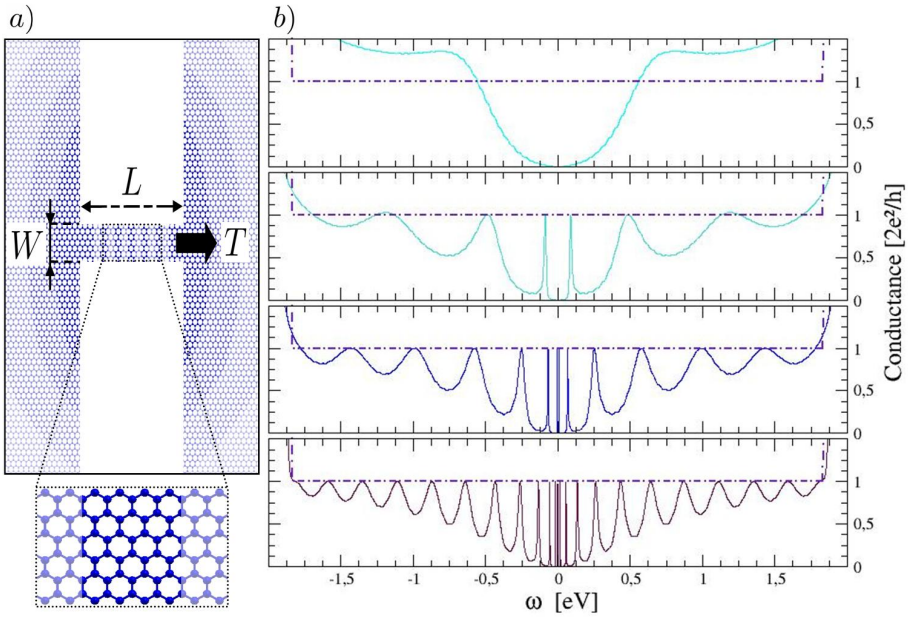


FIG. 4.21 – Variation de la conductance d'un ruban *zigzag* ($N = W = 6$) placé entre 2 demi-plans (a)) en fonction de sa longueur L. b), de haut en bas : Valeurs pour des L croissants, $L = 0.6,\ 1.2,\ 2.1,\ 3.8nm$. En pointillés sont indiquées les valeurs de la conductance du ruban balistique.

4.4.3 Étude des dispositifs

4.4.3.1 Nano-rubans et oscillations de Fabry-Perot

Partant des comportements observés en fonction de la largeur W des *ouvertures* et de la définition des barrières de diffraction, nous allons maintenant étudier l'effet de l'augmentation de la longueur L dans le cas le plus simple où la constriction est un ruban régulier *armchair* ou *zigzag* de taille L et largeur W.

À la différence du cas des *ouvertures*, on peut s'attendre à ce que les effets de structure électronique des rubans tiennent une part prépondérante dans la caractéristique de conductance.

Si le ruban est semiconducteur, la conductance à proximité du niveau de Fermi va simplement décroître exponentiellement avec la longueur L, faute de canal de conduction disponible. Pour cette raison, nous n'avons par la suite considéré que le cas de rubans *métalliques*, qu'ils soient *armchair* ou *zigzag*. De plus, nous nous focaliserons, comme dans le cas des barrières de diffraction, sur la gamme d'énergie à proximité du point de Dirac, où un seul canal de conduction est disponible dans les rubans.

Le comportement de la conductance en fonction de la longueur d'un ruban *zigzag* est indiqué dans la figure (4.21). On voit que la conductance, plutôt que de tendre vers celle du ruban balistique, marque de fortes oscillations, d'autant plus nombreuses dans un intervalle d'énergie que le ruban est long. Ces oscillations ont lieu entre une valeur maximale strictement égale à 1 quantum de conductance, et une valeur minimale qui semble être commune aux 3 rubans les plus longs.

Ces oscillations font immédiatement penser à la caractéristique de transmission d'un interféromètre de Fabry-Perot. Celui-ci est composé en optique d'un guide d'onde confiné entre deux surfaces partiellement réfléchissantes. L'onde entrant dans le guide d'onde effectue de multiples réflexions à l'intérieur de cette cavité avant d'en sortir, assurant que les longueurs d'onde transmises dépendent fortement de la distance entre les deux surfaces réfléchissantes.

Nous allons voir que l'analogie avec un interféromètre de Fabry-Perot n'est pas seulement phénoménologique, et que le système demi-plan - ruban métallique - demi-plan se comporte très exactement comme tel, permettant des prédictions quantitatives.

Pour comprendre l'origine de ces comportements, il est important de noter que notre cas

est conceptuellement très proche de la situation optique : les surfaces réfléchissantes sont les demi-plans qui agissent comme des barrières de diffraction réfléchissantes au voisinage du point de Dirac, tandis que le ruban métallique agit comme un guide d'onde dans lequel les électrons, une fois entrés, se propagent sans résistance.

La transmission d'un interféromètre de Fabry-Perot est donnée par la fonction d'Airy

$$\mathcal{T}_{\mathrm{FP}}(\omega) = \frac{1}{1 + F(\omega)\sin^2(\phi(\omega)/2)} \tag{4.43}$$

Où $\phi(\omega) = 2k(\omega)L + 2\tilde{\phi}(\omega)$ est la différence de phase après un aller-retour dans le guide d'onde -qui est dans notre cas le ruban-, tandis que $k(\omega)$ est le vecteur d'onde, -dans notre cas le vecteur d'onde des états de Bloch du ruban infini à l'énergie ω-. $\tilde{\phi}(\omega)$ est le facteur de phase acquis à chaque réflexion, L étant la longueur de l'interféromètre. $F(\omega) = 4R(\omega)/(1 - R(\omega))^2$ est la finesse de l'interféromètre (d'autant plus grande que les surfaces sont réfléchissantes), $R(\omega)$ étant le coefficient de réflexion à chaque bout du ruban.

La fonction d'Airy présente des maxima $\mathcal{T}_{\mathrm{FP}}^{max}$ égaux à 1, quand $\phi/2$ est un multiple entier m de π. Pour des longueurs L suffisamment grandes, la phase $\phi(\omega) = 2k(\omega)L + 2\tilde{\phi}(\omega)$ varie rapidement avec l'énergie comparé à $F(\omega)$, et les minima correspondent essentiellement aux moments où $\sin^2(\phi/2)$ est maximum, *i.e.* $\phi/2 = m\pi + \pi/2$. L'enveloppe des minima est ainsi définie par la fonction $\mathcal{T}_{\mathrm{FP}}^{min}(\omega)$, qui est bien indépendante de la taille du ruban (pour des L suffisants), comme nous l'avons remarqué précédemment.

De plus,

$$\mathcal{T}_{\mathrm{FP}}^{min}(\omega) = \frac{1}{1 + F(\omega)} = \frac{(1 - R(\omega))^2}{(1 + R(\omega))^2}. \tag{4.44}$$

La conductance minimale tend vers zéro quand $R(\omega)$ tend vers 1, ce qui correspond encore une fois à notre cas. De plus, nous pouvons tracer l'ensemble de l'enveloppe des minima à partir de la connaissance des barrières de diffraction $R(\omega)$, que nous avons calculées précédemment. Cela a été fait, dans les cas *armchair* ainsi que *zigzag*, dans la figure (4.22), où sont tracées également deux caractéristiques de conductance calculées pour des rubans *zigzag* et *armchair* de respectivement $2,6nm$ et $6nm$. L'accord entre ces deux méthodes de calculs, n'utilisant pourtant absolument pas les mêmes éléments, est -nous l'espérons- suffisamment probant pour démontrer que notre analogie optique est aussi particulièrement viable d'un point de vue quantitatif.

La largeur des pics à mi-hauteur en fonction de ω peut aussi être analysée, puisque l'équation (4.43) nous donne :

$$\delta\phi_{\mathrm{LMH}} = 2\frac{1 - R(\omega)}{\sqrt{R(\omega)}} \tag{4.45}$$

Cela implique que les pics soient très fins lorsque $R(\omega)$ est proche de 1, puis s'élargissent quand $R \to 0$. Dans notre cas, quand $\omega \to 0$, les pics semblent avoir une largeur négligeable tandis qu'ils s'élargissent lorsque l'on s'éloigne du point de Dirac, ce qui encore une fois le comportement prévu.

Dans le cas optique, la dispersion linéaire implique que les pics soient également espacés, puisque la vitesse de parcours de la cavité ne dépend pas de la longueur d'onde considérée. C'est aussi le cas dans le ruban *armchair* métallique, puisque la relation de dispersion est linéaire. On peut observer sur la figure (4.22) que les pics sont également espacés, de part et d'autre du point de Dirac. Cependant, le ruban *zigzag* possède une dépendance exponentielle de la vitesse par rapport à la longueur d'onde. Cela implique un espacement variable des pics en fonction de l'énergie, comportement que nous retrouvons bien dans la figure (4.22).

En conclusion, on peut voir que l'analogie optique avec un interféromètre de Fabry-Perot alliée à la connaissance des valeurs des barrières de diffraction permet de prédire sans aucun calcul de transport quantique :

- Les minima et maxima des oscillations.
- La largeur d'un pic à une énergie donnée.
- L'écart entre pics à une énergie donnée si l'on ajoute à cela la connaissance du type de ruban étudié.

Au final, la seule inconnue, si l'on se compare au cas d'un calcul « structure électronique + transport quantique », reste la position du premier pic donné par la phase acquise lors de la

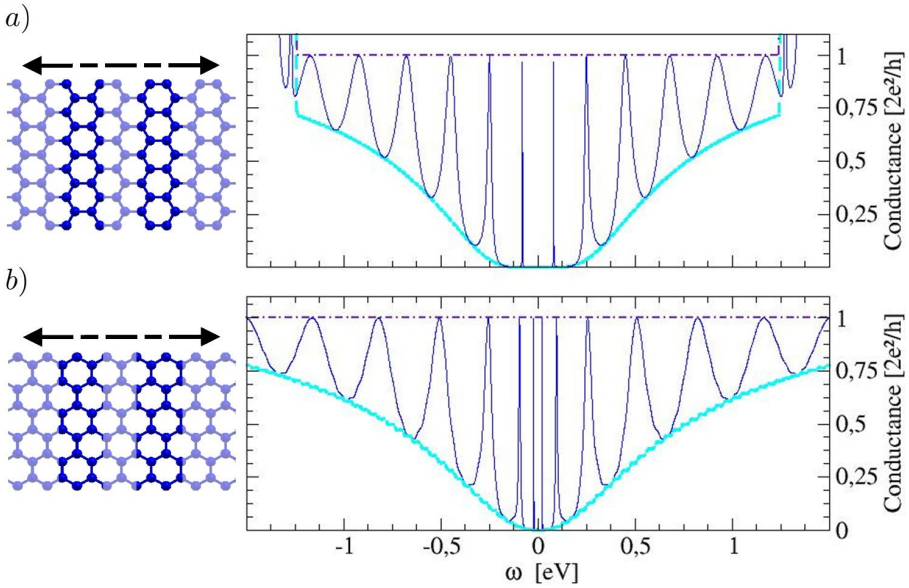


FIG. 4.22 – Conductance des rubans *a*) *armchair* métallique $N = 11$ ($W = 5$) et *b*) *zigzag* $N = W = 6$ pour des longueurs respectives de $6nm$ et $2,6nm$. L'enveloppe des minima est tracée à partir du calcul de la transmittance de la demi-jonction pour chacun des rubans (cette transmittance permet aussi le calcul de la largeur des pics à une énergie donnée). Pour le ruban *armchair* métallique de dispersion linéaire, la vitesse de parcours du ruban ne dépend pas de l'énergie, et les pics sont régulièrement espacés, ce qui n'est pas le cas pour le ruban *zigzag* où la dispersion est exponentielle.

réflexion aux bords du ruban. L'ensemble du comportement restant est complètement prédit par la formule de l'interféromètre, ce qui reste une simplification considérable du problème.

Cependant, il est important de garder à l'esprit que la configuration ici étudiée est une idéalisation de l'expérience, et que les effets du désordre s'annoncent particulièrement dévastateurs pour permettre l'observation de ces oscillations, en particulier dans le cas de l'état de bord du ruban *zigzag*. Ce type d'oscillations a néanmoins déjà été observé dans les nanotubes, les surfaces réfléchissantes aux bords étant fournies par les contacts métalliques.

4.4.3.2 Découplage effectif des constrictions et boîtes quantiques

La finesse de la cavité optique, qui a pour conséquence l'étroitesse des pics, est d'autant plus grande que les surfaces sont réfléchissantes. Cette définition, tirée de concepts optiques et que nous avons vue parfaitement valide dans le cas précédent, peut s'interpréter avec des concepts plus familiers de structure électronique.

En effet, plus le ruban va être découplé des états des contacts, moins les états localisés à l'intérieur du ruban seront perturbés par la présence des contacts. Cette évidence implique que le seul régime de transport associé à un état du ruban à proximité immédiate du point de Dirac sera l'effet tunnel résonnant.

De fait, l'existence de barrières de diffraction aux entrées de la constriction, d'autant plus hautes que l'on se rapproche du point de Dirac, implique que les états de la cavité proches de l'énergie de Dirac seront très peu élargis. Cette interprétation mène ainsi aux mêmes conclusions que l'interprétation en terme d'interféromètre de Fabry-Perot, bien que se révélant moins prolifique sur les plans prédictifs et de la compréhension des mécanismes en jeu. Il est cependant appréciable que le concept de barrière de diffraction puisse permettre d'adopter indifféremment l'un ou l'autre des points de vue sur le même problème.

Ce découplage par la diffraction aux entrées, implique que, si l'on est capable de créer des états à proximité du point de Dirac, ceux-ci resteront non dispersifs et l'ensemble du système demi-plan - constriction - demi-plan se comportera comme une boîte quantique.

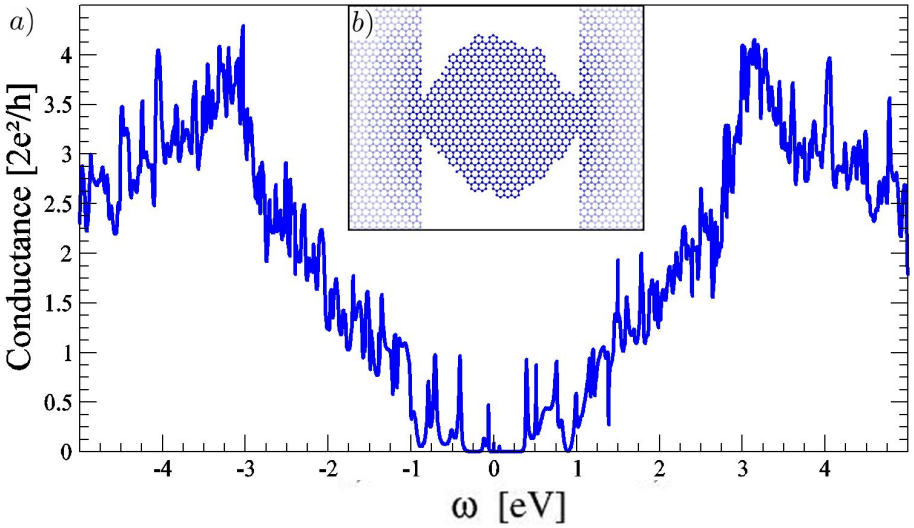


FIG. 4.23 – Conductance d'une constriction irrégulière de graphène reliée par des ouvertures *zigzag* $W = 6$ à des demi-plans de graphène infinis. La structure irrégulière b) d'environ 900 atomes, fournit des états localisés dans tout le spectre, qui apparaissent sous forme de pics dans la caractéristique de conductance a). Le rapport entre le maximum et le minimum d'un pic croît quand $\omega \to 0$ tandis que les pics deviennent plus espacés.

Nous allons regarder par la suite comment se comportent les systèmes présentant des états proches du point de Dirac, et -sans prétention d'exhaustivité quant aux géométries et aux structures électroniques précises- allons rapidement montrer comment imaginer de nouvelles approches de créations de boîtes quantiques grâce aux propriétés surprenantes de transport des constrictions de graphène.

4.4.3.3 Boîte quantique géométrique

Une première méthode pour créer des états proches du point de Dirac est de créer des états dans... tout le spectre. Ce qui peut être fait en créant une constriction irrégulière proposant une répartition aléatoire de ses niveaux d'énergie. Si ces niveaux sont suffisamment nombreux, il y aura une probabilité non nulle que certains soient localisés à proximité du point de Dirac.

Nous considérons tout d'abord une constriction particulière de graphène, consistant en une nanostructure aux contours (volontairement) irréguliers, couplée aux demi-plans infinis par de petites ouvertures de largeur W (Fig. (4.23)). De ce que nous avons appris précédemment, nous pouvons espérer que les états de la constriction soient faiblement couplés aux contacts quand la longueur d'onde des électrons incidents est grande devant les ouvertures de la boîte, c'est-à-dire à proximité du point de Dirac.

On peut noter que la conductance de ce système présente un maximum à une énergie voisine de $3eV$ qui correspond au maximum de densité d'états dans le graphène. On observe aussi un grand nombre de pics irréguliers qui se superposent à l'enveloppe de la conductance. Celle-ci décroît sensiblement à l'approche de l'énergie de Dirac, ce qui est la signature à la fois d'un nombre d'états plus faible dans la constriction et de l'effet des barrières de diffraction.

La hauteur des pics irréguliers est -en moyenne- beaucoup plus grande à proximité de l'énergie de Dirac que pour les autres énergies, un phénomène que nous avions déjà observé dans le cas des rubans, et que nous pouvons attribuer à la qualité des barrières de diffraction en fonction de l'énergie, comme dans la formule (4.44).

Cependant, à la différence du cas des nano-rubans *zigzag*, il est important de remarquer que les pics de conductance se raréfient à l'approche du point de Dirac. Cela est cette fois dû à la répartition des états à l'intérieur de la constriction. En effet, si la boîte quantique est suffisamment grande pour posséder des niveaux dans tout le spectre, elle tend à présenter une répartition des niveaux propre au graphène. Autrement dit, les bords irréguliers auront évidemment un impact

sur la structure électronique d'autant plus faible que le nombre d'états total de la boîte sera grand.

À ce stade apparaît d'ailleurs la difficulté d'interprétation de la conductance expérimentale d'une boîte quantique de cette sorte, puisque la conductance est due à la convolution d'effets de bords à la géométrie inconnue avec des niveaux « moléculaires » dont la statistique de répartition en énergie est elle aussi inconnue. Ces réserves étant posées, on peut remarquer que notre analyse donne un accord qualitatif tout à fait convenable avec certaines boîtes quantiques expérimentalement synthétisées [101].

Nous voyons, au travers de cet exemple simple, qu'une constriction couplée par des ouvertures de faibles largeurs amène à la création d'états bien définis, et donc à des canaux de transmissions très étroits en énergies à travers ces pics.

Cependant, cette approche de création de boîte quantique est, par nature, contre-productive. En effet, si l'on veut localiser plus de niveaux à proximité du point de Dirac, on sera obligé d'augmenter la taille de la boîte. Ce faisant, la structure électronique tendra progressivement vers celle du graphène... qui contient en proportion peu d'états à proximité du point de Dirac.

De plus, l'expérience semble trancher la question de la taille de la boîte, puisque des effets de blocage de Coulomb ont été observés pour des boîtes de grande taille.

4.4.3.4 Boîte quantique par fonctionnalisation chimique

Nous proposons dans ce travail une méthode alternative pour créer des états à proximité du point de Dirac et des boîtes quantiques, qui est la fonctionnalisation. Celle-ci, par exemple dans le cas des groupements OH ou d'autres groupes qui se lient très fortement avec les orbitales p_z, agit sur la structure électronique comme la suppression pure et simple d'un atome [108].

Cette action va donc créer des états d'autant plus proches du niveau de Fermi que l'énergie d'hybridation de l'orbitale p_z sera grande.

Grâce à ce que nous avons appris précédemment, nous savons que si cet état est créé dans une constriction nanométrique de graphène, il sera découplé des contacts par les barrières de diffraction.

Nous allons donc considérer le cas où une *ouverture* de graphène, identique à celles considérées au paragraphe (4.4.2.1) et donc isolante au niveau de Fermi, est fonctionnalisée par un groupe chimique. Notre étude sera simplement qualitative et nous nous contenterons de modéliser la fonctionnalisation par le fait d'enlever l'orbitale p_z d'un atome de notre choix à proximité ou dans l'*ouverture*, ce qui créera un état d'impureté à l'énergie $\omega = 0$ [109].

Les caractéristiques de conductance de tels systèmes sont indiquées dans la figure (4.24), en regard des conductances dans le cas sans état d'impureté. On observe que la présence d'un état d'impureté modifie profondément la conductance de la constriction. Celle-ci présente un pic bien défini à l'énergie de l'état, c'est-à-dire à l'énergie de Dirac.

Dans les positions indiquées en *a*), *c*) et *d*) dans la figure (4.24), la transmittance passe de 0 à la valeur maximale de 1, soit un comportement exactement opposé. On voit aussi que la position entièrement symétrique *c*) est celle qui modifie le moins le restant de la courbe de conductance, en regard de la caractéristique sans défaut. Lorsque la position de l'atome enlevé s'écarte du ruban, comme en *b*), le système présente toujours un pic à l'énergie de Dirac, mais la hauteur de celui-ci est diminuée, et n'atteint plus la valeur du quantum de conductance, mais 80% de celui-ci. Cette valeur diminue encore lorsque le défaut est placé plus loin de l'*ouverture* (non reporté ici), bien que le système continue de présenter une résonance à $\omega = 0$.

Le fait que la résonance soit très étroite et bien définie vient bien entendu du fait que les contacts agissent comme des barrières de diffraction, et découplent la partie centrale des *fils*, et par là même l'état d'impureté des états des *fils*.

La transmission par l'état d'impureté peut alors être modélisée au travers d'une approximation lorentzienne standard [1] :

$$\mathcal{T}(\omega) = \frac{4\Gamma_1\Gamma_2}{\Gamma^2}\left[\frac{\Gamma^2}{(\omega-\omega_R)^2+\Gamma^2}\right] \tag{4.46}$$

Où ω_R est l'énergie de la résonance, dans notre cas simplement égale à 0, et $\Gamma = (\Gamma_1 + \Gamma_2)/2$, où Γ_1 et Γ_2 sont les taux d'injections des *fils* vers l'état résonant.

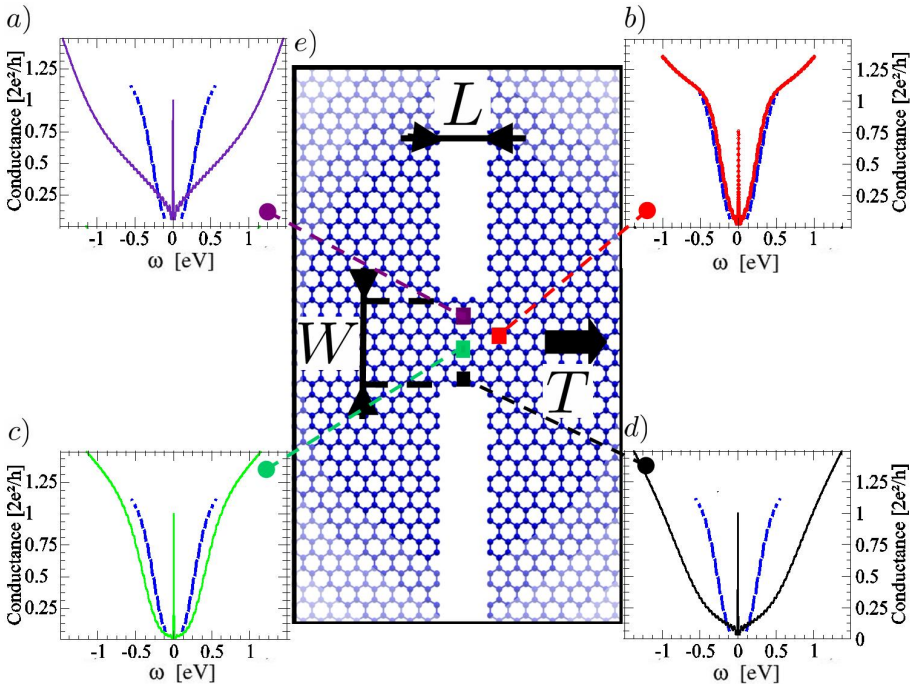


FIG. 4.24 – Conductance pour différentes positions d'un état d'impureté autour d'une *ouverture*. Cas d'une *ouverture* de graphène de type *zigzag* et de largeur $W = 6$. $a)$, $b)$, $c)$, $d)$: Conductance pour un atome enlevé dans les positions indiquées en $e)$. La conductance de l'*ouverture* sans défaut est indiquée dans chaque panneau par la courbe tracée entre $-0,5$ et $0,5eV$. À noter que les pics de conductance à $\omega = 0$ atteignent très exactement la valeur du quantum de conductance dans les cas $a)$, $c)$ et $d)$, tandis que la conductance sature à $0,8 \times 2e^2/h$ dans le cas non symétrique $b)$.

Pour une position de la fonctionnalisation symétrique en regard des contacts, comme dans les cas *a*), *c*) ou *d*) de la figure (4.24), la double barrière est alors symétrique et $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma$ et la transmission maximale $\Gamma_1\Gamma_2/\Gamma^2$ est égale à un.

Dans le cas d'une position asymétrique, en revanche, la transmission maximale n'est plus égale à un, et tend même vers zéro à mesure que le rapport Γ_1/Γ_2 tend vers zéro ou l'infini, c'est-à-dire lorsque quand l'état d'impureté de l'*ouverture* vers l'un des *fils*.

Bien que la physique de l'effet tunnel résonant soit assez commune, nous nous permettons d'insister sur un élément contre-intuitif. L'effet de la fonctionnalisation chimique sur la structure électronique est commun aux rubans de graphène et aux nanotubes. Cependant, l'effet sur les propriétés de transport est rigoureusement opposé : la fonctionnalisation par un groupement OH dans les nanotubes métalliques est connue pour complètement détruire la conductance en enlevant des canaux de conduction à l'énergie de l'état enlevé [110], à l'inverse de notre cas, où la conductance est augmentée.

L'effet du dopage des nano-rubans sur les propriétés de transport est donc complètement inversé par rapport au cas des nanotubes.

Bien qu'aucune expérience à ce jour n'ait été tentée concernant la réalisation de telles structures, la netteté des pics obtenus ainsi que la simplicité du système en regard d'une géométrie de boîte quantique plus conventionnelle, nous laissent penser que ce nouveau *design* peut être une voie prometteuse. De plus, nous pouvons envisager la fonctionnalisation par des atomes ou des groupes magnétiques qui donnerait alors une valve de spin où la conductance varierait de 0 à 1 en fonction de la polarisation du courant.

4.4.4 Conclusion

En guise de bilan de notre travail sur les propriétés de transport des nano-rubans, nous nous permettons la remarque suivante, ainsi que son illustration par la figure (4.25) :

Du fait de l'homogénéité chimique entre les constrictions et les contacts, l'avantage intuitif des nano-rubans de graphène sur les nanotubes semblait être la suppression des problèmes de connexion entre les systèmes nanométrique et mésoscopique. Dans ce cas, on pouvait imaginer que la courbe de conductance du ruban balistique infini (indiquée dans la figure (4.25)) soit peu ou prou inchangée lorsque celui-ci était connecté à un plan de graphène.

La principale conclusion de cette étude est qu'**il n'en est rien**.

Nous avons montré que la cause de cet écart est contenue dans les effets de résistance de contact entre les demi-plans et la constriction.

En effet, les longueurs d'onde des électrons dans le graphène, très importantes, impliquent de forts phénomènes de diffraction aux entrées du système nanométrique. La conséquence principale de ces phénomènes est de transformer un système conducteur en un système isolant à proximité du point de Dirac.

Ces effets de diffraction donnent lieu à des traces caractéristiques sur la conductance. Les points communs entre l'équation de Dirac effective et les équations de Maxwell assurent, de plus, que le comportement de la conductance est similaire à la transmission d'une onde lumineuse dans les régimes de Kirchhoff et de Bethe.

De plus, au travers du concept de barrières de diffraction, nous avons démontré qu'il existait un découplage effectif des constrictions, qui peuvent alors se comporter de manière analogue à des cavités optiques. Dans ce contexte, l'exemple le plus flagrant est le fait qu'un ruban métallique se comporte comme un interféromètre de Fabry-Perot.

D'un point de vue conceptuel, cette étude a permis de comprendre les propriétés d'une vaste gamme de constrictions à base de graphène, grâce à des concepts physiques extrêmement simples. Ceux-ci, en plus de fournir une vision claire des phénomènes à l'oeuvre, se sont montrés prédictifs. Ainsi, concernant les propriétés de transport du ruban de longueur L de l'ordre du nanomètre, nous avons montré qu'il est possible de prédire le comportement général, l'écart entre les pics, la largeur de ceux-ci et l'enveloppe des minima sans procéder à aucun calcul de transport.

En plus de la prédiction de propriétés de transport de systèmes donnés, cette simplicité joue aussi son rôle dans la conception de dispositifs innovants, comme dans la conception d'un nouveau type de boîte quantique, finalement logique une fois identifiés les phénomènes de barrières de diffraction et de découplage effectif.

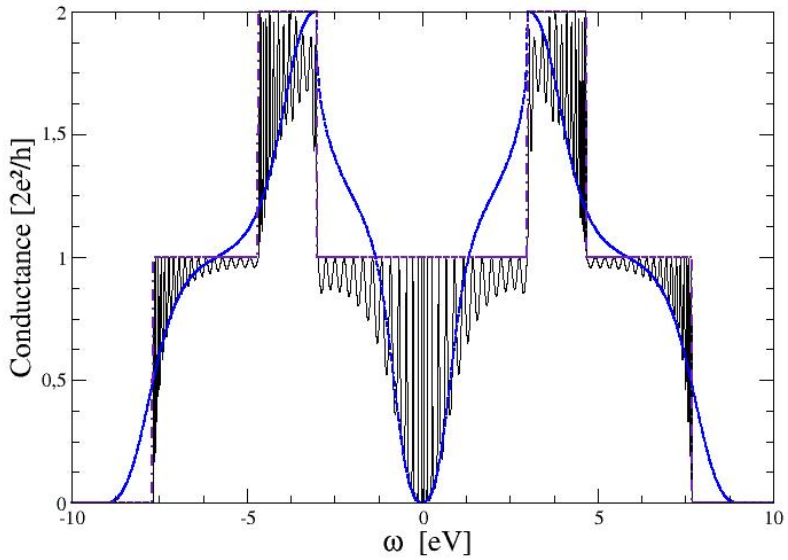


FIG. 4.25 – Différents régimes de transport mis en évidence dans notre étude pour le ruban *zigzag* de largeur $W = 2$. Si l'homogénéité chimique du système demi-plan - ruban - demi-plan pouvait laisser penser que les propriétés de transport du système seraient celles du ruban infini (courbe indigo), les effets de résistance de contact, dus à la diffraction des électrons à proximité du point de Dirac, affectent considérablement la conductance. Celle-ci prend tour à tour la forme de figures de diffraction (bleue) ou d'une transmission dans un interféromètre de Fabry-Perot (noire), tandis que la longueur du ruban L augmente.

De plus, au-delà même du cas du graphène, nous pensons que l'interprétation de la résistance de contact par des phénomènes de diffraction des électrons à la longueur d'onde de Fermi est une voie prometteuse pour la compréhension du transport quantique.

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était de développer des méthodes de calcul, afin de contribuer à la compréhension de la physique du transport dans les nanostructures.

Nous nous sommes basés pour l'essentiel sur des approches de type Landauer qui expriment la conductance d'un système à partir de la probabilité de transmission d'électrons incidents. Ces approches possèdent la propriété de se coupler aisément aux méthodes de calculs *ab initio* de la structure électronique, ainsi que d'être compatibles avec les théories du transport plus complètes, à l'image de la théorie des fonctions de Green hors équilibre. Ces formalismes permettent une description du problème de transport quantique d'autant plus exacte que les self-énergies, pierres angulaires de ces méthodes, sont proches de leur valeur exacte. Ces self-énergies sont de deux types, consécutives à l'interaction avec les contacts et aux interactions à l'interieur même du dispositif. Nous nous sommes intéressés à ces deux points, proposant et implémentant dans chaque cas des méthodes allant au-delà de l'état de l'art.

Dans le cas des corrélations électroniques, nous avons développé une méthodologie *ab initio* générale et systématique permettant l'intégration des interactions électron-électron dans le calcul de transport quantique, au travers de l'approximation GW sur la self-énergie. Notre implémentation est basée sur la projection des grandeurs calculées en ondes planes sur une base de fonctions de Wannier ultra-localisées. La correction GW des énergies non-physiques de la structure Kohn-Sham modifie considérablement le profil de conductance, redistribuant les canaux de conduction en énergie. Nous avons analysé les phénomènes reliés à la durée de vie finie des quasi-particules, et introduits par la self-énergie GW dynamique et non-hermitique, et ainsi montré, dans le cas du fil d'or mono-atomique, que les tendances calculées étaient en accord qualitatif et quantitatif avec les données expérimentales.

Si les difficultés associées à la détermination du Hamiltonien des contacts sont moins grandes que celles associées au calcul de la self-énergie GW, les effets de résistance de contact requièrent l'amélioration des méthodes actuelles pour être intégrées proprement dans le calcul de transport. Nous avons, lors de ce travail, développé une nouvelle approche exacte de ce calcul des résistances de contact. Notre approche est fondée sur une généralisation du concept de canaux de Landauer en canaux effectifs de conduction, et à leur calcul par la méthode de la récursion matricielle. La récursion matricielle permet alors de définir le sous-espace des états contribuant au transport, sous-espace de dimension en pratique très faible comparée à celle de l'espace de Hilbert complet. Dans ce sous-espace, le Hamiltonien obtenu par la méthode de récursion matricielle est celui d'un système effectif à une dimension. Ceci permet de dériver une expression de la conductance, que nous avons nommée la formule de Fisher-Lee généralisée. Cette formule offre, en premier lieu, une interprétation physique plus conforme à la formulation de Landauer que la formule de Fisher-Lee initiale. De plus, le coût calculatoire associé au calcul de conductance est alors drastiquement réduit, d'un facteur en pratique supérieur à 1000 pour nos calculs sur le graphène, tout en offrant une analogie formelle très forte, assurant une implémentation facile dans les codes de transport existants.

Cette thèse a, d'autre part, coincidé avec le formidable enthousiasme de la communauté pour ce nouveau matériau qu'était le graphène, et pour ses propriétés de transport étonnantes. Ayant eu la chance d'entretenir des collaborations fortes avec des expérimentateurs du domaine, c'est tout naturellement que nous nous sommes tournés vers l'étude du transport quantique dans ce matériau.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'interprétation des données expérimentales des magnéto-résistances longitudinale et transverse dans des échantillons de graphène épitaxié sur carbure de silicium. En plus de ces magnéto-résistances surprenantes, ce système présentait le

paradoxe apparent de posséder des longueurs de cohérence de phase très importantes, sans pour autant montrer d'oscillations de Shubnikov-de Haas de grande amplitude. Nous avons montré que l'ensemble de ces propriétés de transport pouvaient se comprendre en faisant intervenir un taux de diffusion linéaire avec le champ magnétique. Nous avons ensuite proposé que ce mécanisme, absent dans le graphène exfolié, soit une conséquence de la structure multi-couches de plans de « graphène isolé » en interaction. La prise en compte de cette structure électronique singulière permet alors de retrouver, y compris dans un modèle *a minima* comme le nôtre, les caractéristiques principales du magnéto-transport dans le graphène épitaxié. Le mécanisme de diffusion, consécutif au couplage inter-plan par des écarts à l'empilement rotationnel parfait, correspond à des sauts électroniques vers le niveau de Landau $n = 0$ des plans non dopés. Ce niveau d'énergie nulle et non dépendante du champ magnétique, propriété unique du graphène, a une dégénérescence proportionnelle au champ magnétique, expliquant ainsi la dépendance linéaire du taux de diffusion.

Nous avons enfin étudié la conductance de nanostructures de graphène, couplées à des demi-plans infinis. Ce système constituait en effet un système de choix pour l'application de notre méthode de calcul des résistances de contact. Celle-ci a permis de mettre au jour une physique très riche et inattendue dans ces systèmes homogènes chimiquement. Ainsi, l'effet principal introduit par la résistance de contact est de faire apparaître un zéro de conductance pour des énergies proches du point de Dirac. Nous avons montré qu'il était possible d'interpréter ce résultat par des phénomènes de diffraction des électrons de Dirac par les ouvertures des nanostructures. Nous avons alors défini un nouveau concept, celui de barrière de diffraction, faisant le lien entre l'interprétation mésoscopique et le calcul de transport quantique. D'un point de vue conceptuel, cette étude a alors permis de comprendre les propriétés d'une vaste gamme de constrictions à base de graphène, grâce à cette physique extrêmement simple, à l'image des oscillations de Fabry-Perot dans les nano-rubans couplés à des demi-plans infinis. Enfin, au-delà même du cas du graphène, nous pensons que l'interprétation de la résistance de contact par des phénomènes de diffraction des électrons à la longueur d'onde de Fermi est une voie prometteuse pour la compréhension du transport quantique.

Les perspectives de ce travail sont de plusieurs types. Tout d'abord, les études du transport quantique dans les nanostructures de graphène semblent être une voie de recherche particulièrement prometteuse et riche en résultats originaux. Puisque ces effets de diffraction sont qualitativement contenus dans la limite continue de l'équation de Dirac, il serait intéressant d'examiner comment ils évoluent lorsque l'on s'éloigne de cette limite. La prédominance des effets de diffraction serait ainsi intéressante à examiner pour des contacts de différentes formes, et contenant des effets de désordre. Dans ce cas, il serait alors plus opportun de décrire la structure électronique au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité plutôt que dans l'approximation des liaisons fortes. Cette structure électronique DFT serait aussi particulièrement intéressante dans la description des bords des plans et des rubans, beaucoup trop simpliste dans notre calcul.

Notre travail ayant permis la mise en évidence d'un effet de découplage effectif entre les nanostructures et les *fils*, il a permis d'imaginer la conception d'un type de boîte quantique original, basé sur la fonctionnalisation. Encore une fois, le couplage avec les calculs *ab initio* de structure électronique semble ici nécessaire pour décrire la réalité des liaisons chimiques et de la structure électronique dans la boîte quantique. Une étude de la fonctionnalisation par des molécules magnétiques de tels systèmes présente aussi un intérêt théorique certain, puisque, dans la limite d'un état magnétique peu dispersif, il permettrait l'obtention de valves de spin. La prise en compte du spin semble, quoi qu'il en soit, nécessaire à moyen terme dans ces systèmes, puisque l'effet du désordre peut être d'introduire une polarisation spontanée.

Les autres perspectives de ce travail viennent à l'évidence de l'application des outils numériques développés lors de cette thèse. Ces outils ont été conçus pour s'appliquer à tout type de nanostructures, et restreindre leur champ d'application aux cas étudiés dans ce travail relèverait d'un contresens. Notre méthode de calcul des effets de corrélations électroniques sur la conductance est en cours d'application, au sein du groupe, sur des systèmes à base de jonctions moléculaires. Si la méthodologie développée, basée sur la projection de la self-énergie sur une base de fonctions Wannier ultra-localisées, est robuste, notre méthode se heurte à la formidable lourdeur et à la complexité du calcul de la self-énergie GW dans de tels systèmes. Pour le moment, sur des systèmes réels, seul un calcul basé sur le modèle *plasmon pole* paraît raisonnablement accessible,

et le calcul des durées de vie électroniques est à l'heure actuelle hors d'atteinte. Les progrès sont donc à attendre, et à espérer, du côté des méthodes de calcul de la self-énergie GW sur de tels systèmes.

L'application de la méthode de calcul des résistances de contact est aussi une voie prometteuse. Si celle-ci comporte encore une faiblesse -le calcul des terminaisons des chaînes- la résolution de ces difficultés permettrait immédiatement un usage très aisé par l'ensemble de la communauté. D'ores et déjà, cette méthode semble prête à être appliquée à des systèmes métalliques, et les résultats pourraient être importants : il est ainsi particulièrement notable que la toute première application de notre méthode ait permis la mise en évidence de la prédominance des effets de diffraction dans le transport dans les nanostructures à base de graphène. Notre intention première était ainsi de faire une étude systématique de la dépendance de la conductance en fonction de la forme des contacts, mais, la simple possibilité de déterminer exactement la résistance de contact de demi-plans a mis au jour une physique très riche. Nous espérons que cette méthode aura le même succès par la suite.

En dépit des développements méthodologiques entraînés par notre travail, la nécessité d'aller au-delà des possibilités actuelles est grande et le grand manque de cette thèse reste le calcul des propriétés de transport hors équilibre. La possibilité de prédire le transport à différence de potentiel finie demeure à l'heure actuelle un objectif prioritaire, et un immense défi, pour l'ensemble de la communauté. Si nous avons utilisé le cadre général de la théorie des fonctions de Green hors équilibre afin d'introduire les interactions électron-électron, nous n'avons jamais effectué un calcul laissant libres les taux d'occupation, et l'ensemble de nos calculs ont été faits pour des électrons à l'équilibre thermodynamique. Cela va à l'encontre de la nature même du problème de transport, et relève d'une approximation dont la validité reste encore non-établie.

Ce point peut être en principe traité en modifiant les méthodes actuelles de calcul des self-énergies, afin de permettre l'auto-cohérence du calcul sur les taux d'occupations et la fonction spectrale. Des travaux montrant le calcul d'une self-énergie GW convergée hors équilibre sont apparus dans la littérature. Appliqués au transport, ils permettraient le calcul de la conductance différentielle à une tension quelconque, et la déduction des propriétés stationnaires. Il reste cependant à les implémenter dans le contexte d'un calcul de transport, et cette possibilité relève encore d'un tour de force calculatoire. La complexité du problème est telle que la solution pourrait venir, au moins dans un premier temps, d'autres approches que celles fondées sur les fonctions de Green hors équilibre. La théorie de la fonctionnelle dépendante du temps, connue pour sa très bonne description des propriétés optiques, pourrait être une de ces approches, par exemple dans sa version généralisée à un ensemble micro-canonique. Cependant, la pertinence d'une description du transport quantique basée sur des excitations neutres demeure à l'heure actuelle une question ouverte.

Annexe A

Formalisme des Projecteurs

Nous détaillons, dans cette annexe, les formules utilisées au chapitre 3 dans l'obtention de la formule de Fisher-Lee généralisée. Cette dérivation utilise le formalisme des projecteurs, dont nous expliquons ici plus en détail les propriétés générales. Cette annexe est donc en grande partie redondante des explications du chapitre 3, et s'adressera au lecteur intéressé par une démonstration rigoureuse des formules de ce chapitre.

A.1 Propriétés générales

Soit $P_E^{(n)}$ un projecteur sur un sous-espace (n) de E. Le complémentaire de $P_E^{(n)}$ dans E est noté $I_E - P_E^{(n)}$ ou $Q_E^{(n)}$. Par définition, les projecteurs vérifient :

$$\begin{aligned}
P_E^{(n)} &= {P_E^{(n)}}^2 \\
Q_E^{(n)} &= {Q_E^{(n)}}^2 \\
P_E^{(n)} Q_E^{(n)} &= Q_E^{(n)} P_E^{(n)} = 0 \\
P_E^{(n)} + Q_E^{(n)} &= I_E \\
P_E^{(n)} &= {P_E^{(n)}}^\dagger \\
Q_E^{(n)} &= {Q_E^{(n)}}^\dagger
\end{aligned}$$

Si l'on pose

$$(z - H_E) G_E(z) = I_E$$

On peut développer l'équation précédente de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
{P_E^{(n)}}^2 &= P_E^{(n)} (z - H_E) G_E(z) P_E^{(n)} \\
P_E^{(n)} &= P_E^{(n)} (z - H_E)(I_E) G_E(z) P_E^{(n)} \\
&= P_E^{(n)} (z - H_E)({P_E^{(n)}}^2 + {Q_E^{(n)}}^2) G_E(z) P_E^{(n)} \\
&= (P_E^{(n)} (z - H_E) P_E^{(n)})(P_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)}) + (P_E^{(n)} (z - H_E) Q_E^{(n)})(Q_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)}) \\
&= (P_E^{(n)} (z - H_E) P_E^{(n)})(P_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)}) - (P_E^{(n)} H_E Q_E^{(n)})(Q_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)})
\end{aligned}$$

De la même façon on peut écrire :

$$\begin{aligned}
Q_E^{(n)} P_E^{(n)} &= Q_E^{(n)}(z - H_E) G_E(z) P_E^{(n)} \\
0 &= Q_E^{(n)}(z - H_E)(I_E) G_E(z) P_E^{(n)} \\
&= Q_E^{(n)}(z - H_E)({P_E^{(n)}}^2 + {Q_E^{(n)}}^2) G_E(z) P_E^{(n)} \\
&= (Q_E^{(n)}(z - H_E) P_E^{(n)})(P_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)}) + (Q_E^{(n)}(z - H_E) Q_E^{(n)})(Q_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)}) \\
&= -(Q_E^{(n)}(H_E) P_E^{(n)})(P_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)}) + (Q_E^{(n)}(z - H_E) Q_E^{(n)})(Q_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)})
\end{aligned}$$

En remplaçant les $P_E^{(n)}$ par $Q_E^{(n)}$ et les $Q_E^{(n)}$ par $P_E^{(n)}$ dans ces deux équations, on obtient 4 équations dont les 4 inconnues sont les restrictions de la fonction de Green dans les sous-espaces $(n)_E$ et $\complement_E(n)$. Il est particulièrement utile de remarquer que ces restrictions ne sont alors exprimées qu'en fonction des restrictions du Hamiltonien.

Si on résout le système d'équations, on obtient :

$$\begin{aligned}
Q_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)} &= \frac{1}{Q_E^{(n)}(z - H_E) Q_E^{(n)}} Q_E^{(n)} H_E P_E^{(n)} P_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)} \\
\Rightarrow P_E^{(n)} &= P_E^{(n)}(z - H_E) P_E^{(n)} P_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)} - \\
&\quad P_E^{(n)} H_E Q_E^{(n)} \frac{1}{Q_E^{(n)}(z - H_E) Q_E^{(n)}} Q_E^{(n)} H_E P_E^{(n)} P_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)} \\
P_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)} &= \frac{P_E^{(n)}}{P_E^{(n)}(z - H_E) P_E^{(n)} - P_E^{(n)} H_E Q_E^{(n)} \frac{1}{Q_E^{(n)}(z - H_E) Q_E^{(n)}} Q_E^{(n)} H_E P_E^{(n)}}
\end{aligned}$$

Et

$$Q_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)} = \frac{1}{Q_E^{(n)}(z - H_E) Q_E^{(n)}} Q_E^{(n)} H_E P_E^{(n)} P_E^{(n)} G_E(z) P_E^{(n)}$$

A.2 Dérivation de la formule de Fisher-Lee généralisée

A.2.1 Définitions

La formule de Fisher-Lee s'intéresse à la transmittance donnée par :

$$T = \mathrm{Tr}\left[\Gamma_L G_C^r \Gamma_R G_C^a\right]$$

Où $G_C^{r/a}$ se réfère à la fonction de Green retardée/avancée du sous-espace $C_L \oplus C_C \oplus C_R$ en présence des *contacts*. Ceux-ci interviennent *via* des termes de self-énergie projetés sur les sous-espaces N_{C_R} et N_{C_L} des zones C_R et C_L. On peut écrire les identités suivantes :

$$G_C^r(z) = (P_{C_L} + P_{C_C} + P_{C_R}) G_C^r(z) (P_{C_L} + P_{C_C} + P_{C_R})$$

et :

$$\begin{aligned}
\Gamma_L &= P_{C_L}^{(N_{C_L})} \Gamma_L P_{C_L}^{(N_{C_L})} \\
\Gamma_R &= P_{C_R}^{(N_{C_R})} \Gamma_R P_{C_R}^{(N_{C_R})}
\end{aligned}$$

On peut écrire l'identité suivante sur la fonction de Green :

$$\begin{aligned}
G_C^r(z) &= (P_{C_L} + P_{C_C} + P_{C_R}) G_C^r(z) (P_{C_L} + P_{C_C} + P_{C_R}) \\
&= P_{C_C} G_C^r(z) P_{C_C} + (P_{C_L} + P_{C_R}) G_C^r(z) (P_{C_C}) + (P_{C_C}) G^r(z) (P_{C_L} + P_{C_R})
\end{aligned}$$

En remarquant que $C_L \oplus C_R$ est le complémentaire sur C de C_C, et donc que $P_{C_L} + P_{C_R} = Q_{C_C}$, on peut appliquer les formules trouvées précédemment. On a donc :

$$P_{C_C} G^r(z) P^C = \frac{P_{C_C}}{P_{C_C}(z - H_C) P_{C_C} - \Sigma_{C_L} - \Sigma_{C_R}}$$

Où

$$\begin{aligned}\Sigma_{C_L} &= P_{C_C}H_CP_{C_L}\frac{P_{C_L}}{z-P_{C_L}H_CP_{C_L}}P_{C_L}H_CP_{C_C}\\ \Sigma_{C_R} &= P_{C_C}H_CP_{C_R}\frac{P_{C_R}}{z-P_{C_R}H_CP_{C_R}}P_{C_R}H_CP_{C_C}\end{aligned}$$

Et, par souci de simplicité de notation, H_C représente le Hamiltonien du sous-espace C auquel on a ajouté les self-énergies consécutives à la présence des *fils* balistiques L et R :

$$H_C = H_C^{(0)} + P_{C_L}^{(N_{C_L})}\Sigma_L(z)P_{C_L}^{(N_{C_L})} + P_{C_R}^{(N_{C_R})}\Sigma_R(z)P_{C_R}^{(N_{C_R})}$$

Où Σ_L et Σ_R sont les self-énergies dues à la présence des zones L et R, $H_C^{(0)}$ se réfère au Hamiltonien du système effectif C isolé, et où $P_{C_L}^{(N_{C_L})}$ et $P_{C_R}^{(N_{C_R})}$ expriment le fait que ces Self-énergies ne sont non-nulles que sur les « derniers » sous-espaces de C_L et de C_R, c'est-à-dire les sous-espaces couplés aux zones L et R du dispositif.

La simple application des définitions précédentes donne donc :

$$\begin{aligned}(P_{C_L}+P_{C_R})G_C^r(z)P_{C_C} &= \frac{P_{C_L}+P_{C_R}}{z-(P_{C_L}+P_{C_R})H_C(P_{C_L}+P_{C_R})}(P_{C_L}+P_{C_R})H_CP_{C_C}P_{C_C}G_C^r(z)P_{C_C}\\ &= \frac{P_{C_L}}{z-P_{C_L}H_CP_{C_L}}P_{C_L}H_CP_{C_C}P_{C_C}G_C^r(z)P_{C_C}\\ &\quad+\frac{P^{C_R}}{z-P_{C_R}H_CP_{C_R}}P_{C_R}H_CP_{C_C}P_{C_C}G_C^r(z)P_{C_C}\\ &= \left(\tilde{G}_{C_L}^r(z)P_{C_L}H_CP_{C_C}+\tilde{G}_{C_R}^r(z)P^{C_R}H_CP_{C_C}\right)P_{C_C}G_C^r(z)P_{C_C}\\ P_{C_C}G_C^r(z)(P_{C_L}+P_{C_R}) &= P_{C_C}G_C^r(z)P_{C_C}P^CH_C(P_{C_L}+P_{C_R})\frac{P_{C_L}+P_{C_R}}{z-(P_{C_L}+P_{C_R})H_C(P_{C_L}+P_{C_R})}\\ &= P_{C_C}G_C^r(z)P_{C_C}P_{C_C}H_CP_{C_L}\frac{P_{C_L}}{z-P_{C_L}H_CP_{C_L}}\\ &\quad+P_{C_C}G_C^r(z)P_{C_C}P_{C_C}H_CP_{C_R}\frac{P_{C_R}}{z-P_{C_R}H_CP_{C_R}}\\ &= P_{C_C}G_C^r(z)P_{C_C}\left(P_{C_C}H_CP_{C_L}\tilde{G}_{C_L}^r(z)+P_{C_C}H_CP_{C_R}\tilde{G}_{C_R}^r(z)\right)\end{aligned}$$

Où l'on a posé :

$$\begin{aligned}\tilde{G}_{C_R}^r(z) &= \frac{P_{C_R}}{P_{C_R}(z-H_C)P_{C_R}}\\ \tilde{G}_{C_L}^r(z) &= \frac{P_{C_L}}{P_{C_L}(z-H_C)P_{C_L}}\end{aligned}$$

Il est important de relever que, dans ces notations, $\tilde{G}_{C_R}$ et $\tilde{G}_{C_L}$ sont les fonctions de Green associées à la restriction du Hamiltonien aux systèmes effectifs $C_R \oplus R$ isolés et $C_L \oplus L$ isolés, et non une projection de la fonction de Green totale sur un sous-espace . Ce fait va considérablement simplifier le calcul de $\tilde{G}_{C_R}$ et $\tilde{G}_{C_L}$.

Les autres termes de la formule de Fisher-Lee sont les taux d'injection Γ_L et Γ_R, définis à partir des parties imaginaires des self-énergies des parties L et R, $\Gamma_{L/R} = i(\Sigma_{L/R}^r - \Sigma_{L/R}^a)$ ce qui entraine que :

$$\begin{aligned}\Gamma_L &= P_{C_L}^{(N_{C_L})}\Gamma_LP_{C_L}^{(N_{C_L})}\\ \Gamma_R &= P_{C_R}^{(N_{C_R})}\Gamma_RP_{C_R}^{(N_{C_R})}\end{aligned}$$

A.2.2 Dérivation

Une fois redéfinis tous les termes dans le formalisme des projecteurs, et en tenant compte du fait que $P_{C_L}^{(N_{C_L})} P_{C_L} = P_{C_L}^{(N_{C_L})}$ et $P_{C_R}^{(N_{C_R})} P_{C_R} = P_{C_R}^{(N_{C_R})}$, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}\left[\Gamma_L G_C^r \Gamma_R G_C^a\right] &= \mathrm{Tr}\left[P_{C_L}^{(N_{C_L})} \Gamma_L P_{C_L}^{(N_{C_L})} P_{C_C} G_C^r P_{C_C} P_{C_R}^{(N_{C_R})} \Gamma_R P_{C_R}^{(N_{C_R})} P_{C_C} G_C^a P_{C_C}\right] \\
&= \mathrm{Tr}\left[P_{C_L}^{(N_{C_L})} \Gamma_L P_{C_L}^{(N_{C_L})} P_{C_L}^{(N_{C_L})} G_C^r P_{C_R}^{(N_{C_R})} \Gamma_R P_{C_R}^{(N_{C_R})} G_C^a P_{C_L}^{(N_{C_L})}\right]
\end{aligned}$$

On est donc amené à évaluer les grandeurs conjuguées $P_{C_L}^{(N_{C_L})} G_C^r P_{C_R}^{(N_{C_R})}$ et $P_{C_R}^{(N_{C_R})} G_C^a P_{C_L}^{(N_{C_L})}$. On utilise alors l'identité suivante :

$$\begin{aligned}
P_{C_L}^{(N_{C_L})} G_C^r(z) P_{C_R}^{(N_{C_R})} &= P_{C_L}^{(N_{C_L})} (P_{C_L} + P_{C_C} + P_{C_R}) G_C^r(z) (P_{C_L} + P_{C_C} + P_{C_R}) P_{C_R}^{(N_{C_R})} \\
&= P_{C_L}^{(N_{C_L})} (P_{C_L} + P_{C_C}) G_C^r(z) P_{C_R} P_{C_R}^{(N_{C_R})}
\end{aligned}$$

Comme $Q_{C_L \oplus C_C} = P_{C_R}$, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
P_{C_L}^{(N_{C_L})} G_C^r(z) P_{C_R}^{(N_{C_R})} &= P_{C_L}^{(N_{C_L})} (P_{C_L} + P_{C_C}) G_C^r(z) (P_{C_L} + P_{C_C}) (P_{C_L} + P_{C_C}) H_C P_{C_R} \frac{P_{C_R}}{P_{C_R}(z - H_C) P_{C_R}} P_{C_R}^{(N_{C_R})} \\
&= P_{C_L}^{(N_{C_L})} P_{C_L} G_C^r(z) P_{C_C} P_{C_C} H_C P_{C_R} \frac{P_{C_R}}{P_{C_R}(z - H_C) P_{C_R}} P_{C_R}^{(N_{C_R})}
\end{aligned}$$

Il faut donc évaluer la projection suivante $P_{C_L}^{(N_{C_L})} P_{C_L} G_C(z) P_{C_C} P_{C_C}$.

On procède au même type de raisonnement, puisque $Q_{C_L \oplus C_R} = P_{C_C}$:

$$\begin{aligned}
P_{C_L}^{(N_{C_L})} P^{C_L} G_C^r(z) P_{C_C} P_{C_C} &= P_{C_L}^{(N_{C_L})} (P_{C_L} + P_{C_R}) G_C^r(z) P_{C_C} P_{C_C} \\
&= P_{C_L}^{(N_{C_L})} \frac{1}{(P_{C_L} + P_{C_R})(z - H_C)(P_{C_L} + P_{C_R})} (P_{C_L} + P_{C_R}) H_C P_{C_C} P_{C_C} G_C^r(z) P_{C_C} P_{C_C} \\
&= P_{C_L}^{(N_{C_L})} \frac{1}{P_{C_L}(z - H_C) P_{C_L}} P_{C_L} H_C P_{C_C} P_{C_C} G_C^r(z) P_{C_C} P_{C_C}
\end{aligned}$$

Et

$$P_{C_C} G_C^r(z) P_{C_C} = \frac{P_{C_C}}{P_{C_C}(z - H_C) P_{C_C} - \Sigma_{C_L} - \Sigma_{C_R}}$$

On dispose alors de l'ensemble des éléments pour calculer la formule de Fisher-Lee généralisée.

On simplifie les notations en prenant :

$$\begin{aligned}
P_{C_C} G_C^r(z) P_{C_C} &= G_{C_C}^r(z) \\
P_{C_L} H P_{C_C} &= H_{C_L - C_C} \\
P_{C_C} H P_{C_R} &= H_{C_C - C_R}
\end{aligned}$$

De même, on se rappelle que :

$$\begin{aligned}
\frac{P_{C_R}}{P_{C_R}(z - H_C) P_{C_R}} &= \tilde{G}_{C_R}^r(z) \\
\frac{P_{C_L}}{P_{C_L}(z - H_C) P_{C_L}} &= \tilde{G}_{C_L}^r(z)
\end{aligned}$$

Dans ces notations, on obtient finalement :

$$\begin{aligned}
P_{C_L}^{(N_{C_L})} G_C^r(z) P_{C_R}^{(N_{C_R})} &= P_{C_L}^{(N_{C_L})} P_{C_L} G_C^r(z) P_{C_C} H_{C_C - C_R} \tilde{G}_{C_R}^r(z) P_{C_R}^{(N_{C_R})} \\
&= P_{C_L}^{(N_{C_L})} \tilde{G}_{C_L}^r(z) H_{C_L - C_C} G_{C_C}^r(z) H_{C_C - C_R} \tilde{G}_{C_R}^r(z) P_{C_R}^{(N_{C_R})}
\end{aligned}$$

De même,

$$P_{C_R}^{(N_{C_R})} G_C^a(z) P_{C_L}^{(N_{C_L})} = P_{C_R}^{(N_{C_R})} \tilde{G}_{C_R}^a(z) H_{C_R-C_C} G_{C_C}^a(z) H_{C_C-C_L} \tilde{G}_{C_L}^a(z) P_{C_L}^{(N_{C_L})}$$

En introduisant ces termes dans la formule de Fisher-Lee, et en se servant des permutations circulaires dans la trace, on a bien :

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}\left[\Gamma_L G_C^r \Gamma_R G_C^a\right] &= \mathrm{Tr}\left[\Gamma_L \tilde{G}_{C_L}^r H_{C_L-C_C} G_{C_C}^r H_{C_C-C_R} \tilde{G}_{C_R}^r \Gamma_R \tilde{G}_{C_R}^a H_{C_R-C_C} G_{C_C}^a H_{C_C-C_L} \tilde{G}_{C_L}^a\right] \\
&= \mathrm{Tr}\left[\left(H_{C_C-C_L} \tilde{G}_{C_L}^a \Gamma_L \tilde{G}_{C_L}^r H_{C_L-C_C}\right) G_{C_C}^r \left(H_{C_C-C_R} \tilde{G}_{C_R}^r \Gamma_R \tilde{G}_{C_R}^a H_{C_R-C_C}\right) G_{C_C}^a\right] \\
&= \mathrm{Tr}\left[\tilde{\Gamma}_L G_{C_C}^r \tilde{\Gamma}_R G_{C_C}^a\right]
\end{aligned}$$

Avec

$$\begin{aligned}
\tilde{\Gamma}_L &= H_{C_C-C_L} \tilde{G}_{C_L}^a \Gamma_L \tilde{G}_{C_L}^r H_{C_L-C_C} \\
\tilde{\Gamma}_R &= H_{C_C-C_R} \tilde{G}_{C_R}^r \Gamma_R \tilde{G}_{C_R}^a H_{C_R-C_C}
\end{aligned}$$

Ce qui constitue la formule de Fisher-Lee généralisée dérivée au chapitre 3.

Bibliographie

[1] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).

[2] M. Di Ventra, *Electronic Transport in Nanoscale Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 2008).

[3] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev., **136**, 864, (1964).

[4] W. Kohn et L. Sham, Phys. Rev., **140**, 1133, (1965).

[5] G. D. Mahan, *Many-particle physics* (Plenum Press, New York, 1981).

[6] L. P. Kadanoff et G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics* (Banjamin, New York, 1962).

[7] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570 (1959).

[8] R. Landauer, IBM J. Res. Dev. **1**, 223 (1957).

[9] P. Drude, Annalen der Physics **1**, 566 (1900).

[10] L. W. Boltzmann, Ber. Wien. Akad. **66**, 275 (1872).

[11] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozières, D. Saint-James, J. Phys. C : Solid. St. Phys., **4**, 916 (1971).

[12] Y. Meir et N. S. Wingreen, Phys. Rev. Lett., **68**, 2512 (1992).

[13] Y. Zhang et al., Nature, **438**, 201 (2005).

[14] K. Von Klitzing et al., Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).

[15] C. W. J. Beenakker et H. Van Houten *Quantum transport in semiconductor nanostructures* dans Solid State Physics, **44**, édité par H. Ehrenreich et D. Turnbull (New York, Academic Press, 1991).

[16] R. E. Prange et S. M. Girvin, *The Quantum Hall Effect*, (New York, Springer, 1987).

[17] J. Frenkel, Phys. Rev. **36**, 1604 (1930).

[18] M. Di Ventra et T. N. Todorov, J. Phys. Cond. Matt. **16**, 8025 (2004).

[19] L. V. Keldysh, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **47**, 1515 (1964), [Sov. Phys.-JETP **47**, 804 (1978)].

[20] R. D. Mattuck, *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem* (Dover, New York, 1976).

[21] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A **123**, 714 (1929).

[22] H. Haug et A. P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors* (Springer, Berlin, 1996).

[23] A. L. Fetter et J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particule Systems* (Dover, Mineola, New York, 1971, 2003.

[24] D. S. Fisher et P. A. Lee, Phys. Rev. B **23**, 6851 (1981).

[25] T. K. Ng, Phys. Rev. Lett. **76**, 487 (1996).

[26] N. Sergueev, Q. F. Sun, H. Guo, B. G. Wang, J. Wang, Phys. Rev. B **65**, 165303 (2002).

[27] A. Ferretti, A. Calzolari, R. DiFelice, F. Manghi, Phys. Rev. B, **72**, 125114 (2005).

[28] A. Ferretti et al., Phys. Rev. Lett., **94**, 116802 (2005).

[29] T. Frederiksen, M. Brandbyge, N. Lorente, A. P. Jauho, Phys. Rev. Lett., **93**, 256601 (2004).

[30] A. Pecchia et al., J. Comp. Electronics, **4**, 79 (2005).

[31] F. Evers, K. Burke, *Pride, prejudice, and penury of ab initio transport calculations for single molecules* dans Nano and Molecular Electronics Handbook, édité par S. E. Lyshevski (CRC Press, 2007).

[32] M. Koentopp, K. Burke, F. Evers, Phys. Rev. B **73**, 121403(R) (2006).

[33] C. Toher, A. Filippetti, S. Sanvito, K. Burke, Phys. Rev. Lett. **95**, 146402 (2005)

[34] S. Y. Quek, L. Venkataraman, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen, J. B. Neaton, Nano Lett. **7**, 3477 (2007).

[35] G.-M. Rignanese, X. Blase, S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **86**, 2110 (2001).

[36] N. Sergueev, D. Roubtsov, H. Guo, Phys. Rev. Lett. **95**, 146803 (2005).

[37] F. Bruneval, Thèse de Doctorat, École polytechnique (2005).

[38] P. Delaney, J. C. Greer, Phys. Rev. Lett., **93**, 036805 (2004).

[39] F. Evers, F. Weigend, M. Koentopp, Phys. Rev. B, **69**, 235411 (2004).

[40] S. Kurth, G. Stefanucci, C. O. Almbladh, A. Rubio, E. K. U. Gross, Phys. Rev. B, **72**, 035308 (2005).

[41] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, 796 (1965).

[42] M. S. Hybertsen et S. G. Louie, Phys. Rev. Lett., **55**, 1418 (1985) ;

[43] R. W. Godby et R. J. Needs, Phys. Rev. Lett., **62**, 1169 (1989).

[44] N. Agraït, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, S. Vieira, Phys. Rev. Lett., **88**, 216803 (2002).

[45] K. S. Thygesen et A. Rubio, J. Chem. Phys. 126, 091101 (2007).

[46] K. S. Thygesen et A. Rubio, Phys. Rev. B **77**, 115333 (2008).

[47] M. van Schilfgaarde, T. Kotani, S. Faleev, Phys. Rev. Lett. **96**, 226402 (2006)

[48] R.W. Godby, M. Schlüter, L.J. Sham, Phys. Rev. B Rapid Communications **35**, 4170 (1987).

[49] A. Schindlmayr, P. García-González, R. W. Godby, Phys. Rev. B, **64**, 235106 (2001).

[50] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. (London) **A240**, 539 (1957).

[51] F. Aryasetiawan et O. Gunnarsson, Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1998).

[52] W. G. Aulbur, L. Jönsson, J. W. Wilkins, Solid State Phys. **54**, 1 (1999).

[53] V. Olevano, M. Palumno, G. Onida, R. Del Sole, Phys. Rev. B **60**, 14224 (1999).

[54] M. Gatti, V. Olevano, L. Reining, I. Tokatly, Phys. Rev. Lett. **99**, 057401 (2007)

[55] W. Von der Linden et P. Horsch, Phys. Rev. B **37**, 8351 (1988).

[56] P. E. Trevisanutto, C. Giorgetti, L. Reining, M. Ladisa, V. Olevano, arXiv :0806.3365.

[57] M. Gatti, Thèse de Doctorat, École polytechnique (2007).

[58] S. Lebègue, B. Arnaud, M. Alouani, P. E. Bloechl, Phys. Rev. B **67**, 155208 (2003).

[59] Wei Ku et A. G. Eguiluz, Phys. Rev. Lett. **89**, 126401 (2002).

[60] K. Delaney, P. García-González, A. Rubio, P. Rinke, R. W. Godby, Phys. Rev. Lett. **93**, 249701 (2004).

[61] Wei Ku et A. G. Eguiluz, Phys. Rev. Lett. **93**, 249702 (2004).

[62] `http://wwww.wanniertransport.org`

[63] G. H. Wannier, Phys. Rev. **52**, 191 (1937).

[64] N. Marzari et D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **56**, 12847 (1997).

[65] I. Souza, N. Marzari, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **65**, 035109 (2001).

[66] A. Calzolari, N. Marzari, I. Souza, M. B. Nardelli, Phys. Rev. B **69**, 035108 (2004).

[67] T.-K. Ng, Phys. Rev. Lett. **76**, 487 (1996).

[68] N. Sergueev, Q. F. Sun, H. Guo, B. G. Wang, J. Wang, Phys. Rev. B 65, 165303 (2002).

[69] N. Agraït, A. L. Yeyati and J. M. Van Ruitenbeek, Phys. Rep. **377**, 81 (2003).

[70] P. Giannozzi et al., `http://www.quantum-espresso.org`.

[71] F. Pauly, J. K. Viljas, U. Huniar, M. Hafner, S. Wohlthat, M. Burkle, J. C. Cuevas, G. Schon, arXiv :0806.4173.

[72] R. Haydock, Solid State Physics **35**, édité par F. Seitz, D. Turnbull, et H. Ehrenreich, New York Academics, 216 (1980).

[73] J. P. Gaspard (et références citées), dans *The Recursion Method and its Applications*, Éd. D. G. Pettifor et D. L. Weaire, Solid State Sciences **58**, 72 (1985).

[74] D. H. Lee et J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **23**, 4988 (1981).

[75] D. H. Lee et J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **23**, 4997 (1981).

[76] M. Lopez-Sancho, J. Lopez-Sancho, J. Rubio, J. Phys. F : Metal Phys. **14**, 1205 (1984).

[77] M. Lopez-Sancho, J. Lopez-Sancho, J. Rubio, J. Phys. F : Metal Phys. **15**, 851 (1985).

[78] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, arXiv :0709.1163, à paraître dans Rev. Mod. Phys.

[79] N. Wipf, Mémoire de Master, Université Joseph Fourier et École Normale Supérieure de Cachan (2007).

[80] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, Nature Phys., **2**, 620, (2006).

[81] K. S. Novoselov et al., Nature, **438**, 197 (2005).

[82] K. I. Bolotin et al., Solid State Com., **146**, 351-355 (2008).

[83] K. S. Novoselov et al., Science, **315**, 1379 (2007).

[84] F. Guinea, B. Horovitz, P. Le Doussal, Phys. Rev. B **77**, 205421 (2008).

[85] C. Berger et al., Science, **312**, 1191 (2006).

[86] A. Mattausch et O. Pankratov, Phys. Rev. Lett., **99**, 076802, (2007).

[87] C. Berger et al., J. Phys. Chem.B **108**, 19912 (2004).

[88] X. Wu et al. Phys. Rev. Lett., **98**, 136801 (2007).

[89] J. Hass et al., Phys. Rev. Lett., **100**, 125504 (2008).

[90] W. A. de Heer et al., Solid State Com. **143**, 92 (2007).

[91] J. M. B. Lopes dos Santos et al., Phys. Rev. Lett., **99**, 256802 (2007).

[92] S. Latil et al., Phys. Rev. B, **76**, 201402 (2007)

[93] G. Trambly de Laissardière, L. Magaud, D. Mayou, à paraître.

[94] F. Hiebel et al., à paraître.

[95] A. A. Abrikosov, *Fundamentals of the Theory of Metals*, North-Holland, Amsterdam, (1988).

[96] E. Rollings et al., J.Phys. Chem. Sol **67**,2172 (2006).

[97] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Science, **313**, 951, (2006).

[98] M. L. Sadowski et al., Phys. Rev. Lett., **97**, 266405 (2006).

[99] E. McCann et V.I. Fal'ko, Phys. Rev. Lett., **96**, 086805 (2006).

[100] N. M. R. Peres et al., Phys. Rev. B, **73**, 241403(R) (2006).

[101] L. A. Ponomarenko et al., Science **320**, 356 (2008).

[102] B. Özyilmaz et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 166804 (2007).

[103] B. Huard, J. A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang, D. Goldhaber-Gordon, Phys. Rev. Lett. **98**, 236803 (2007).

[104] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996).

[105] A. K. Geim et K. S. Novoselov, Nature Mat. **6**, 183 - 191 (2007).

[106] H. A. Bethe, Phys. Rev. **66**, 163 (1944).

[107] N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, F. Guinea, Phys. Rev. B **73**, 241403(R) (2006).

[108] Y.-S. Lee et N. Marzari, Phys. Rev. Lett. **97**, 116801 (2006).

[109] V. M. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. **96**, 036801 (2006).

[110] H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **84**, 2917 (2000).