



HAL
open science

Étude des propriétés électroniques et des propriétés de transport de nanofils semiconducteurs et de plans de graphène.

Aurélien Lherbier

► **To cite this version:**

Aurélien Lherbier. Étude des propriétés électroniques et des propriétés de transport de nanofils semiconducteurs et de plans de graphène.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00373512

HAL Id: tel-00373512

<https://theses.hal.science/tel-00373512v1>

Submitted on 6 Apr 2009

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

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

N° d'ordre :

THÈSE

Présentée à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
Spécialité : **PHYSIQUE**

par

Aurélien LHERBIER

**Étude des propriétés électroniques et des
propriétés de transport de nanofils
semiconducteurs et de plans de graphène**

Soutenue le 10 Octobre 2008 devant la commission d'examen.

Membres du jury :	H. COURTOIS	Président
	P. DOLLFUS	Rapporteur
	J.L. AUTRAN	Rapporteur
	J.C. CHARLIER	Examineur
	F. DUCASTELLE	Examineur
	T. BARON	Directeur de thèse
	Y.M. NIQUET	Encadrant de thèse
	S. ROCHE	Encadrant de thèse

N° d'ordre :

THÈSE

Présentée à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
Spécialité : **PHYSIQUE**

par

Aurélien LHERBIER

**Étude des propriétés électroniques et des
propriétés de transport de nanofils
semiconducteurs et de plans de graphène**

Soutenue le 10 Octobre 2008 devant la commission d'examen.

Membres du jury :	H. COURTOIS	Président
	P. DOLLFUS	Rapporteur
	J.L. AUTRAN	Rapporteur
	J.C. CHARLIER	Examineur
	F. DUCASTELLE	Examineur
	T. BARON	Directeur de thèse
	Y.M. NIQUET	Encadrant de thèse
	S. ROCHE	Encadrant de thèse

Remerciements

Je remercie le laboratoire des technologies de la microélectronique (LTM), dirigé par Olivier Joubert, de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse. Je remercie tous les membres de ce laboratoire et particulièrement Thierry Baron qui a accepté d'être mon directeur de thèse pour ces trois années et qui a porté un grand intérêt à ce travail.

Je remercie également le laboratoire de simulation atomistique (L_Sim), dirigé par Frédéric Lançon, pour m'avoir accueilli et intégré dans son groupe et pour avoir veillé au bon déroulement de cette thèse.

Merci à Monsieur Hervé Courtois d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse et à Messieurs Philippe Dollfus et Jean-Luc Autran d'en avoir été les rapporteurs. Merci également à Monsieur Jean-Christophe Charlier et Monsieur François Ducastelle d'avoir examiné ce manuscrit. Je leur suis tous reconnaissant pour l'intérêt porté à ce travail.

Ce travail n'aurait jamais pu voir le jour sans Yann-Michel Niquet et Stephan Roche, qui m'ont encadrés jour après jour et qui ont partagés avec moi leurs immenses savoirs au combien précieux à mes yeux. Je leur en suis très reconnaissant. Je remercie Yann-Michel de m'avoir proposé et d'avoir rendu possible cette thèse, de m'avoir formé pendant tout ce temps et de la patience dont il a fait preuve pour m'expliquer avec une grande rigueur la Physique et pour me montrer avec une grande habilité les innombrables clefs nécessaires à la construction d'une meilleure démarche scientifique. Je remercie également Stephan pour avoir suivi de près mon travail et pour m'avoir proposé d'étendre les limites initiales de cette thèse et ainsi m'avoir permis d'élargir les horizons de mes compétences. Ses encouragements réguliers ont su maintenir ma motivation au beau fixe. Leurs efforts communs m'auront grandement aidés pour réaliser ce travail exaltant.

Je remercie également tous les collègues du L_Sim avec qui j'ai partagé le quotidien. Merci donc à Frédéric Lançon, Thierry Deutsch, Pascal Pochet, Damien Caliste, Thomas Jourdan, Luigi Genovese, Martin Persson, Emmanuel Arras, Dulce Carolina Camacho Mojica, Konstantin Rushchanskii, Ivetta Slipukhina et Anders Bergman.

Je tiens à remercier également plusieurs amis et chercheurs pour les discussions fructueuses que j'ai pu avoir avec eux, que cela soit dans le cadre de collaborations ou tout simplement dans un cadre amical et convivial; merci à François Triozon, Rémi Avriller, Blanca Biel, Xavier Blase, Alejandro Lopez-Bezanilla, Mamadou Diarra, Christophe De-

lerue, Sylvain Latil, Luis Foà Torres, Ivana Savic, Martien Den Hertog, Florian Dhalluin ...

Pour finir, je remercie ma famille qui m'a toujours encouragé pour continuer dans cette voie, et les amis, pour leurs soutiens inconsiderables qui m'a permis de garder le cap aux moments les plus difficiles ; merci Ju, Emilie, Ben, Pam, Chloé, Stef, Julie, Sylvain, Nico, Faustine, Coco, Vivien, Mom's ; merci aux compères du local Cyril, Eric, Paulo et Marco, et tous les capoeiristes du GCAC et puis merci aussi à tous ceux que j'oublie ici mais qui ont partagé avec moi des moments inoubliables durant ces trois dernières années à Grenoble.

Je vous suis tous très reconnaissant.

Table des matières

Chapitre 1 Introduction Générale	1
1.1 Les nano-objets pour la nanoélectronique.	1
1.2 Les nanofils	3
1.2.1 Qu'est-ce qu'un nanofil?	3
1.2.2 L'intérêt des nanofils	4
1.3 Le graphène	8
1.3.1 Qu'est-ce que le graphène?	8
1.3.2 Les particularités du graphène.	9
1.4 La simulation pour la nanoscience	13
1.4.1 Pourquoi simuler les nano-objets?	13
1.4.2 Avec quels types de simulations?	14
1.5 Plan de la thèse	15
Bibliographie	17
Chapitre 2 Concepts et méthodologie	21
2.1 Introduction	21
2.2 Les concepts du transport électronique	22
2.2.1 Les observables du transport	22
2.2.2 Les modèles de transport	23
2.2.3 L'approche de Kubo-Greenwood	26
2.3 Les régimes de transport	31
2.3.1 Le régime balistique	31
2.3.2 Le régime diffusif	33
2.3.3 Le régime de localisation	34
2.4 Effets de la dimensionalité	35
2.4.1 Transition métal isolant	35

2.4.2	Minimum de conductivité	36
2.4.3	Théorie de la loi d'échelle	37
2.5	Méthode des liaisons fortes	37
2.5.1	Modèles et paramètres de liaisons fortes	38
2.5.2	Transférabilité vers les nanostructures	40
2.6	Méthodes de récursion	41
2.6.1	Méthode de Lanczos	41
2.6.2	Méthode KPM	44
2.6.3	Méthode hybride	45
2.6.4	Propagation de paquets d'ondes	46
2.7	Conclusion	52
2.8	Glossaire de transport électronique	54
Bibliographie		56
Chapitre 3 Nanofils rugueux		57
3.1	Introduction	57
3.2	Rugosité de surface	58
3.2.1	Modèle de rugosité	58
3.2.2	Application aux nanofils	60
3.3	Etude de la rugosité de surface sur les nanofils de silicium 110	61
3.3.1	Structure électronique de nanofils de silicium 110	61
3.3.2	Transport diffusif	68
3.3.3	Phénomènes de localisation	75
3.4	Etude de l'impact de l'orientation cristalline sur le transport	78
3.4.1	Structure électronique	79
3.4.2	Mobilités	82
3.5	Conclusion	83
Bibliographie		85
Chapitre 4 Nanofils dopés		87
4.1	Introduction	87
4.2	Calcul du potentiel électrostatique d'un dopant	92
4.2.1	Potentiel d'un dopant ionisé	92
4.2.2	Écrantage du potentiel d'un dopant ionisé	94

4.3	Transport Électronique	98
4.3.1	Situation électronique	98
4.3.2	Densités d'états	100
4.3.3	Transport diffusif	101
4.4	Conclusion	104
Bibliographie		106
Chapitre 5 Le graphène		107
5.1	Introduction	107
5.2	Désordre d'Anderson	109
5.2.1	Modèle du désordre d'Anderson	109
5.2.2	Effets du désordre sur la densité d'états	110
5.2.3	Transport purement diffusif	111
5.2.4	Du régime diffusif au régime de localisation	116
5.3	Graphène dopé	120
5.3.1	Potentiel électrostatique des dopants	121
5.3.2	Effets des dopants sur la densité d'états	123
5.3.3	Transport diffusif	124
5.3.4	Phénomènes de localisation	126
5.4	Conclusion	128
Bibliographie		130
Chapitre 6 Conclusion Générale		133
Chapitre 7 Publications personnelles		137
Annexes		139
Annexe A Dérivation complète et générale de la conductivité de Kubo-Greenwood		139
Annexe B Terminaison de la fraction continue		145
Annexe C Fonction d'autocorrélation des vitesses		155

Annexe D Rugosité de surface et fonction d'autocorrélation de désordre. 161

D.1	Calcul de $\overline{\delta R^2}$	162
D.2	Calcul de la TF de $e^{-\beta\sqrt{x^2+y^2}}$	165
D.3	Calcul de la TF d'un peigne de Dirac	169
D.4	Calcul de la fonction d'autocorrélation $f(\Delta z, \Delta\theta)$	170

Chapitre 1

Introduction Générale

1.1 Les nano-objets pour la nanoélectronique.

L'industrie de la microélectronique a su maîtriser la miniaturisation progressive des dispositifs électroniques pour assurer sa pérennité. En suivant l'ITRS¹ qui planifie l'évolution de la taille des transistors en se basant sur la seconde loi de Moore (1975)², elle a en particulier cherché à diminuer encore et toujours les dimensions du MOSFET³, composant clef de cette industrie.

Beaucoup ont annoncé à plusieurs reprises la fin de la loi de Moore invoquant des problèmes techniques liés à la fabrication de ces transistors et même des limitations physiques quant à la viabilité du MOSFET à petite échelle. Mais l'industrie de la microélectronique est parvenue jusqu'à présent ; à contourner les difficultés de réalisations, notamment en affinant et multipliant les masques optiques servant à graver les motifs dans les *wafers* (plaques) de silicium. De nos jours, les dimensions typiques du MOSFET sont de l'ordre de 45nm [1]⁴ (Fig 1.1).

La taille des composants a donc atteint des dimensions nanométriques sans que l'on ait pour autant observé de réelle rupture dans le principe de fonctionnement, et dans le choix des matériaux utilisés dans la conception des briques de base des circuits électroniques. L'ère de la nanoélectronique a donc débuté en s'appuyant sur le savoir faire de la microélectronique. Toutefois, ayant anticipé cette miniaturisation des composants, la recherche fondamentale et appliquée, s'est rapidement mise à étudier de nouveaux objets pouvant intéresser le secteur de la nanoélectronique. Elle s'est orientée naturellement vers les nano-objets, donnant lieu à l'émergence des nanosciences. Les recherches en nanoélectronique tentent d'une part de contrôler la performance des dispositifs existants aux tailles nanométriques, et d'autre part d'analyser de nouveaux objets susceptibles de créer une véritable rupture technologique.

Régulièrement de nouveaux nano-objets émergent des laboratoires et suscitent en général

¹ITRS : International Roadmap for Semiconductors

²la seconde loi de Moore prévoit un doublement du nombre de transistors par unité de surface tous les deux ans

³MOSFET : Metal-Oxyde-Semiconductor Field Effect Transistor

⁴le prochain noeud technologique 32nm est en préparation chez Intel et AMD.

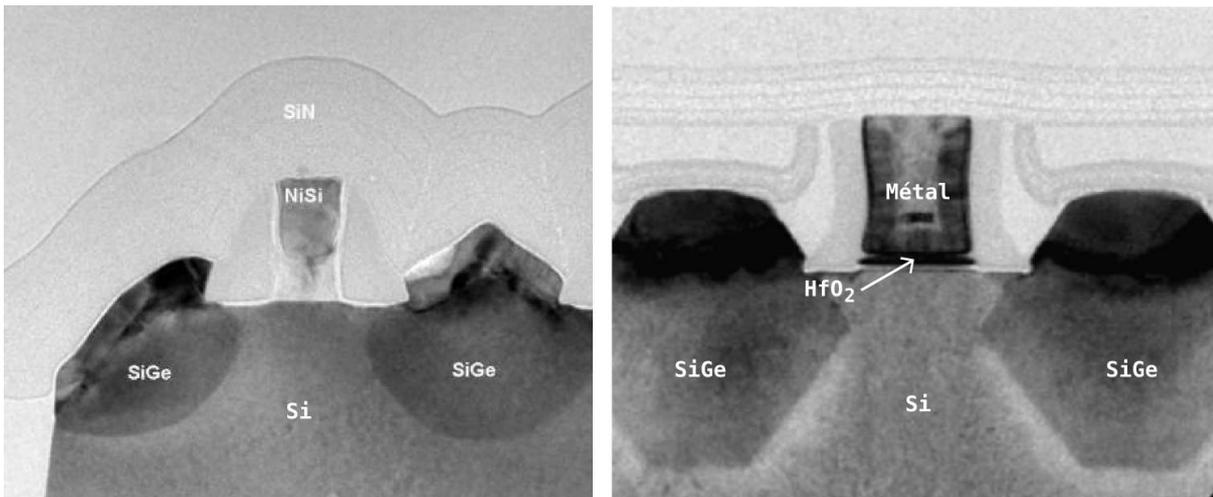


FIG. 1.1: Images de transistors pMOS de chez Intel. A gauche : un transistor 65nm. A droite : la nouvelle version 45nm avec une grille métallique et un oxyde de haute constante diélectrique dit “*high-K*” (HfO_2) [1].

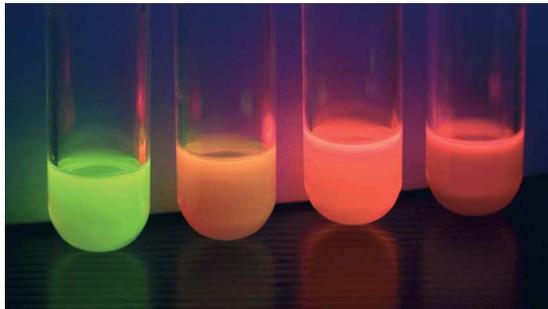


FIG. 1.2: Fluorescence de nanocristaux semiconducteurs (CdSe) de différents diamètres en solution. La longueur d’ondes de la lumière émise dépend du diamètre des nanocristaux [2].

un prompt et vif enthousiasme. Par exemple, les nanotubes de carbone et les nanofils semiconducteurs ont suscité et suscitent encore un engouement en raison de leurs bonnes propriétés de transport électronique même si à ce stade il est encore trop tôt pour songer à une intégration en microélectronique. Malgré tout, les nano-objets connaissent parfois le succès escompté en trouvant écho dans d’autres applications que celles du transistor ou autres dispositifs électroniques. C’est le cas par exemple des nanocristaux semiconducteurs qui ont la propriété d’émettre la lumière à une longueur d’onde qui dépend de leur diamètre (Fig. 1.2). Ils sont en particulier utilisés en laboratoire comme marqueurs pour l’observation *in vivo*.

En fait si la recherche s’intéresse intensivement aux nano-objets, au point de générer un nouveau domaine des sciences (la nanoscience), c’est que les nano-objets amènent bien souvent des propriétés nouvelles et originales. Les raisons de cette originalité sont multiples mais en particulier, le confinement spatial agissant sur les électrons dans ces nano-objets

entraîne des modifications importantes de la structure électronique sous jacente. Ce sont par exemple ces modifications qui peuvent améliorer significativement les performances et qui sont justement susceptibles de créer la rupture attendue. Les nano-objets, en plus de satisfaire les réductions de taille imposées par le marché, deviendront sans doute les prochaines briques de base des technologies futures.

Dans cette thèse nous nous intéresserons en particulier à deux types de nano-objets assez différents. Tous deux semblent être de bons candidats pour la réalisation de dispositifs électroniques même si il reste encore beaucoup d'obstacles pour envisager une production industrielle. Il s'agit des nanofils semiconducteurs et des plans de graphène semimétalliques. Les deux prochains paragraphes leur sont consacrés. Nous y verrons notamment comment on procède pour obtenir ces objets, puis nous verrons quels sont leurs propriétés.

1.2 Les nanofils

1.2.1 Qu'est-ce qu'un nanofil ?

C'est tout simplement un fil de matière aux dimensions nanométriques. En effet, un nanofil peut faire plusieurs micromètres de long tandis que ses dimensions latérales varient de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Parmi les plus petits nanofils obtenus expérimentalement [3, 4, 5], on en trouve avec des diamètres d'environ 2nm. A ces échelles, le détail atomique du matériau devient important puisque la largeur du nanofil correspond à quelques dizaines d'atomes comme en témoigne la figure (1.3) où l'on peut apercevoir les images STM⁵ de deux nanofils de faibles diamètres et d'orientations cristallines différentes.

Pour fabriquer un nanofil, deux approches sont en général possible. L'approche *top-down* ou l'approche *bottom-up*.

L'approche *top-down* (littéralement de haut en bas, ou descendant), cherche à réaliser des nano-objets en gravant dans un large bloc du matériau désiré. Le principe est donc de retirer de la matière déjà existante. Les procédés de fabrication de cette approche sont assez bien maitrisés puisqu'ils sont déjà utilisés intensivement par l'industrie de la micro-électronique. Dans cette approche *top-down*, on utilise des procédés tels que la gravure plasma, l'insolation UV ou encore les faisceaux d'ions ou d'électrons etc...

L'approche *bottom-up* au contraire, synthétise les nano-objets en assemblant les constituants élémentaires des matériaux. La méthode *VLS* (vapeur liquide solide) est l'un des procédés de l'approche *bottom-up* les plus souvent utilisé pour faire croître des nanofils [6, 7]. Cette méthode consiste à déposer une gouttelette liquide d'un catalyseur⁶ sur un substrat de silicium puis à injecter dans la chambre de croissance, sous forme gazeuse, les constituants du futur nanofil⁷. Ces derniers s'incorporent dans la gouttelette et précipitent à sa base pour former une tranche solide et cristalline (Fig. 1.4). Dans ce procédé, l'étape clef se trouve au moment où le gaz s'incorpore dans le liquide pour former un solide [8].

⁵STM : Scanning Tunneling Microscope

⁶le catalyseur est en général de l'or.

⁷Pour obtenir un nanofil de silicium on utilisera par exemple le silane en phase gazeuse (SiH_4)

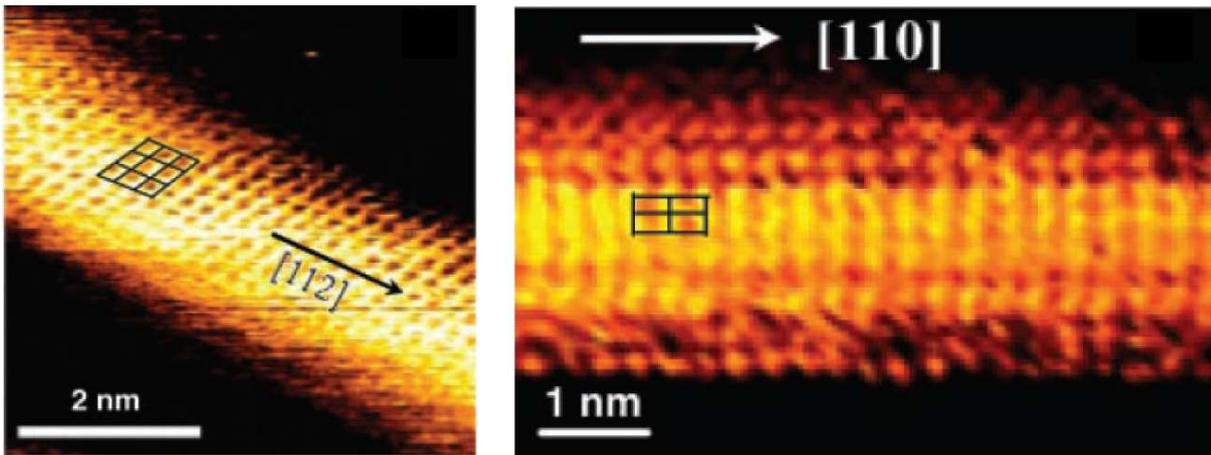


FIG. 1.3: Images STM de nanofils de silicium de petit diamètre. Un nanofil de silicium orienté $[112]$ (à gauche) et un nanofil de silicium orienté $[110]$ (à droite) avec un diamètre moyen de l'ordre de 2nm [3].

Pour que cette étape soit réalisée efficacement il faut se placer dans des conditions de pression et de température adéquates⁸. Cette méthode VLS repose donc en grande partie sur les diagrammes de phase des différents constituants chimiques. Par ailleurs, la longueur des nanofils ainsi obtenus dépend directement du temps et de la vitesse de croissance. Le diamètre est quand à lui fixé par le diamètre de la goutte.

Pour que cette méthode soit réellement utilisée dans la conception des composants de la nanoélectronique, il faut nécessairement maîtriser la production à grande échelle. On applique donc en général cette méthode VLS sur un ensemble de gouttelettes qui conduisent à la fabrication d'un grand nombre de nanofils. Le challenge actuel est de réussir la croissance calibrée d'un grand nombre de nanofils de diamètres identiques [9] ainsi qu'une croissance auto-organisée qui facilite l'assemblage et l'intégration de ces nanofils sur une puce électronique.

1.2.2 L'intérêt des nanofils

Les nanofils sont des nano-objets unidimensionnels qui, comme les nanotubes de carbone [10], suscitent l'intérêt pour plusieurs raisons.

L'une de ces raisons est l'effet de confinement latéral qui existe dans ces systèmes lorsque leurs tailles atteignent des dimensions $\lesssim 10\text{nm}$. Le confinement des électrons a pour conséquence de modifier les propriétés de la structure électronique qui pilote en général, la plupart des performances d'un matériau. Notamment à ces tailles nanométriques, le confinement quantique des porteurs de charges dans les nanofils semiconducteurs élar-

⁸c'est à dire proche de l'eutectique

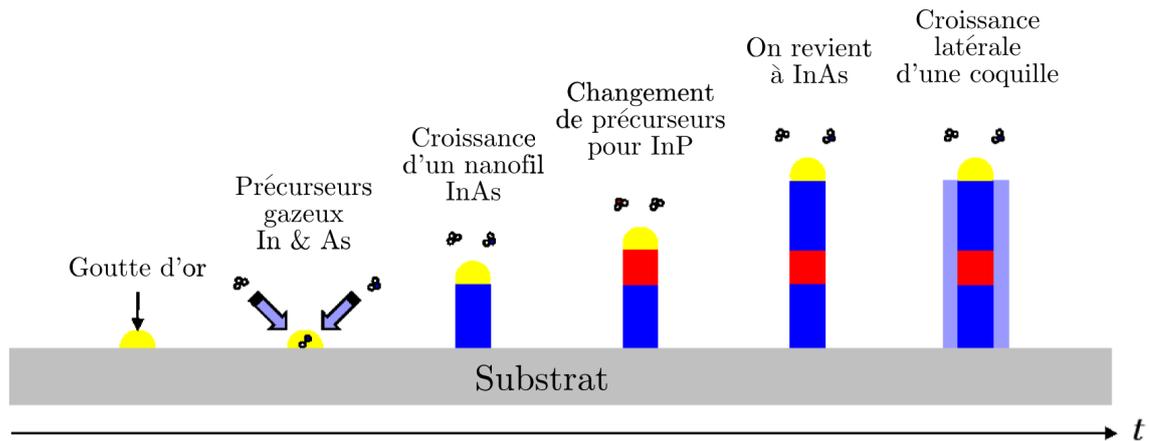


FIG. 1.4: Schéma illustrant le procédé de fabrication des nanofils avec la méthode VLS : Une goutte d'or est déposée sur un substrat, puis des précurseurs sont injectés sous forme gazeuse. Ces derniers s'incorporent dans la goutte et précipitent à la base de la goutte. Les hétérostructures sont obtenues en changeant de précurseurs dans la chambre de croissance. Les systèmes cœur-coquilles sont réalisés en déposant une surcouche après la croissance du nanofil.

git la bande interdite augmentant ainsi la distance entre le sommet de bande de valence (SBV) et le bas de bande de conduction (BBC). Il est donc possible (comme pour les nanocristaux section Sec. 1.1), d'accorder la largeur de bande interdite des nanofils semiconducteurs en variant leurs sections transverses [11, 12, 13]. Beaucoup de propriétés dépendent directement de la largeur de bande interdite comme par exemple les propriétés optiques. Sur la figure (Fig. 1.5), nous présentons des résultats de simulations numériques qui montrent un exemple concret des effets de confinement sur le SBV et le BBC dans un nanofil de silicium d'orientation cristalline [100].

Une autre raison pour laquelle les nanofils retiennent l'attention, c'est leur géométrie unidimensionnelle. Le fait d'avoir un rapport surface/volume important offre en effet certains avantages. Par exemple, les nanofils sont capables d'accomoder d'importantes différences de paramètres de maille entre deux matériaux. Là où les hétérostructures planaires de certains matériaux *III – V* présentent des dislocations et autres défauts liés au désaccord de maille, les nanofils hétérostructurés parviennent eux à relaxer les contraintes en tension et en dilatation dans les directions transverses [15, 16, 17, 19] (Fig. 1.6).

On peut également tirer profit du rapport surface/volume élevé des nanofils pour réaliser des détecteurs ultra-sensibles. En effet, les porteurs de charge sont très sensibles à la surface du nanofil. Si cette caractéristique peut être désavantageuse pour les performances des dispositifs électroniques, car le transport des électrons devient alors très dépendant des défauts de surface, elle s'avère un atout pour la détection de haute précision [20, 21]. Des équipes de chercheurs ont montré la faisabilité de tels dispositifs, en particulier en fabriquant un détecteur de virus capable de ressentir en temps réel la présence d'une seule molécule du virus [22, 23]. Cette prouesse a été possible en greffant sur le nanofil

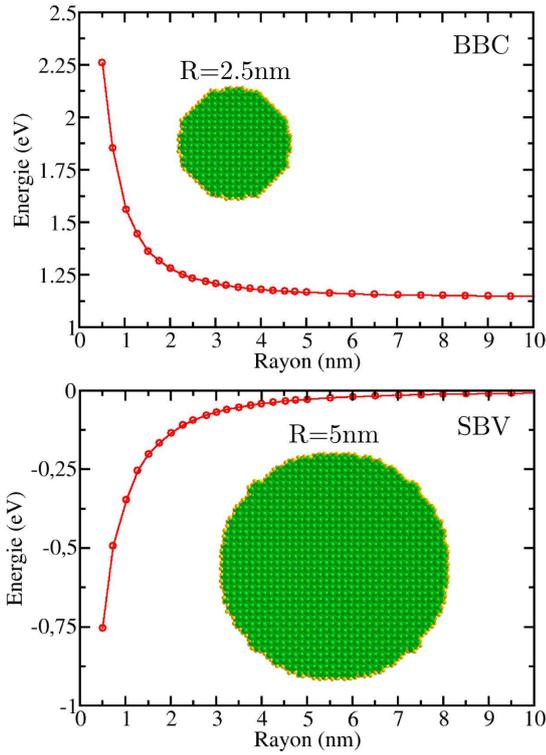


FIG. 1.5: Effets du confinement quantique sur le positionnement énergétique du bas de bandes de conduction (BBC) et du sommet de bandes de valence (SBV) dans un nanofil de silicium orienté [100]. Le BBC est progressivement repoussé vers des énergies plus élevées quand le rayon du nanofil diminue ; tandis que le SBV descend vers des énergies plus basses. Le résultat est un élargissement global de la bande interdite du nanofil [11, 14]. Deux représentations de section transverse de nanofil sont données en insert, l'une pour un nanofil de rayon $R = 2.5\text{nm}$ et l'autre pour un rayon $R = 5\text{nm}$.

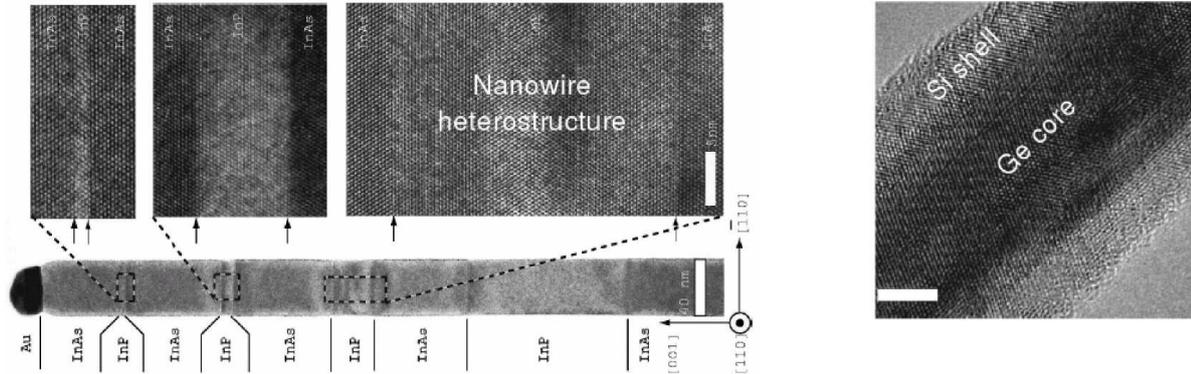


FIG. 1.6: Hétérostructures de nanofils. A gauche : réalisation expérimentale d'hétérostructures de nanofil d'InAs et d'InP avec différentes épaisseurs de matériaux [17]. On distingue notamment un léger renflement causé par la relaxation des contraintes dans les directions transverses. Les agrandissements montrent l'absence de dislocations dans ces hétérostructures de nanofil. A droite : réalisation expérimentale d'un nanofil hétérostructuré en système cœur-coquille [18].

des récepteurs moléculaires adaptés permettant au virus de s'ancrer temporairement à la surface du nanofil (Fig 1.7).

Un autre type de dispositif se base sur une idée similaire, il s'agit des mémoires molé-

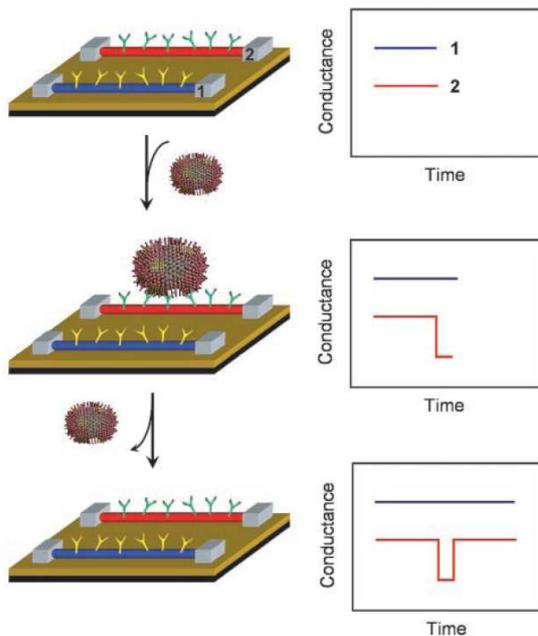


FIG. 1.7: Principe de fonctionnement du détecteur de virus ultra-sensible à base de nanofil [22]. Deux nanofils, dont la surface a été préalablement fonctionnalisée avec deux types de récepteurs (anticorps) spécifiques, sont plongés dans une solution contenant le virus. Quand ce dernier s’approche du nanofil dont les récepteurs correspondent, il s’y fixe et entraîne une chute de la conductance du nanofil qui est mesurée en temps réel. Le deuxième nanofil ne permet pas au virus de s’ancrer et donc aucun changement n’est observé dans la conductance.

culaires à base de nanofil [24, 25]. Dans ce cas, des molécules pouvant stocker ou relacher la charge électronique sont greffées en surface. On parle alors de fonctionnalisation [26] des nanofils et d’électronique moléculaire. Les nanosciences cherchent à coupler les différents domaines des sciences comme la physique, la chimie, la biologie etc... et profitent ainsi d’une multidisciplinarité fructueuse.

La géométrie unidimensionnelle des nanofils intéresse aussi le domaine du transistor. En effet, les qualités du MOSFET tiennent beaucoup du contrôle électrostatique possible dans le canal de conduction. Une bonne maîtrise de l’effet de champ permet d’enrayer les problèmes de canaux courts et de fuites des électrons. Le contrôle électrostatique est réalisé dans le MOSFET par une grille métallique séparée du canal de conduction par une couche d’oxyde. Dans le MOSFET planaire standard, la grille est disposée par dessus le système, plaquant (en régime d’inversion) les porteurs de charges à l’interface semiconducteur/oxyde. Ces derniers sont alors potentiellement sensibles à la rugosité d’interface [27]. Il existe des versions du MOSFET comprenant deux grilles (*double-gate*), une au dessus et une en dessous. Le canal de conduction est donc pris en “sandwich” entre deux grilles permettant un meilleur contrôle électrostatique. Il existe également des architectures à triples grilles (*Tri-gate*, *Pi-gate*, *Omega-gate*) mais la version ultime du MOSFET serait celle d’une architecture à grille enrobante (*gate-all-around*). Avec les nanofils semiconducteurs, on peut envisager ce type de MOSFET grâce à la géométrie 1D. Des réalisations expérimentales de tels dispositifs (Fig. 1.8) montrent des propriétés de transport intéressantes [28, 29]. Nombre de dispositifs démonstrateurs à base de nanofils, comme des jonctions $p - n$ [30], des diodes électroluminescentes [31], des transistors à effets de champ [32, 33, 34] et des interrupteurs à base de nanofils croisés [35] ont déjà été réalisés. Toutefois la reproductibilité et la fabrication en masse de ces dispositifs sont encore sujet à caution.

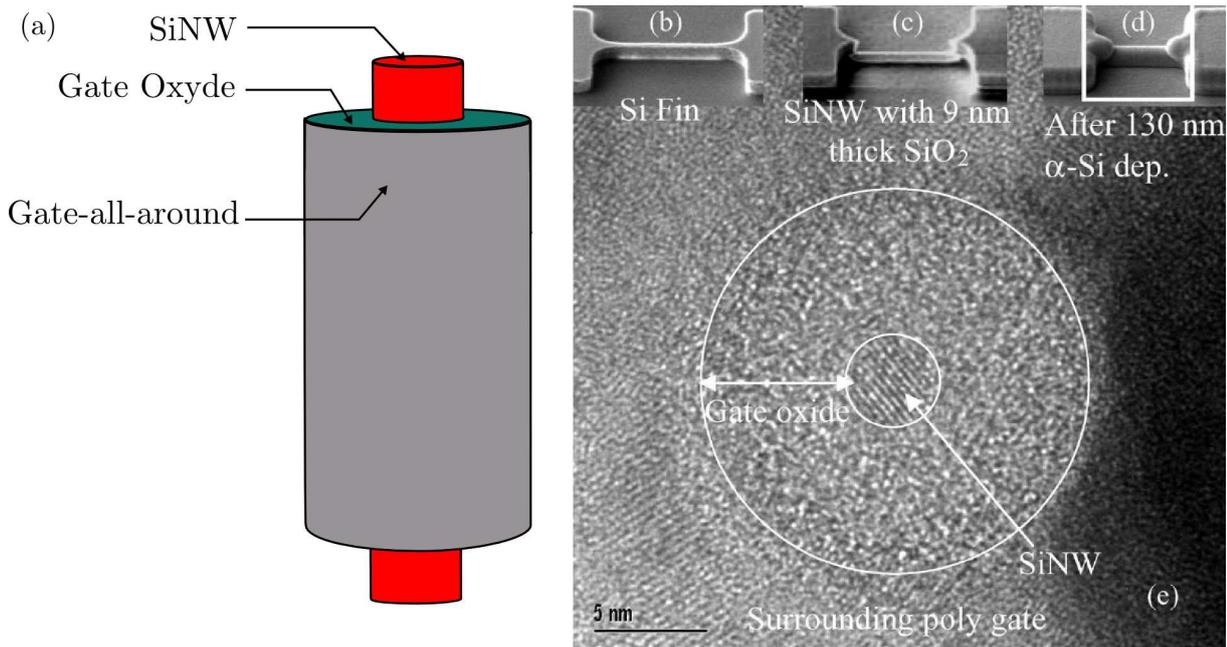


FIG. 1.8: Architecture du MOSFET à grille enrobante (gate-all-around). (a) : Représentation schématique d'un nanofil de silicium (SiNW) en configuration FET à grille enrobante. (b)(c)(d)(e) sont tirés de la littérature [29]. (b)(c)(d) : Images SEM du nanofil connecté à source et drain avant et après déposition de la couche d'oxyde et du poly-silicium. (e) : Image TEM d'une section de nanofil d'environ 4nm de diamètre entouré par une couche de d'oxyde de silicium d'environ 6nm suivi d'une grille enrobante en poly-silicium.

1.3 Le graphène

1.3.1 Qu'est-ce que le graphène ?

Le graphène est un matériau qui appartient à la famille du carbone. Avant sa récente découverte expérimentale (2004) [36], le graphène était un des derniers allotropes manquant de cette grande famille du carbone. En effet, on connaît déjà très bien les formes 3D du carbone tel que, le graphite ou le diamant. La synthèse de fullerène (1985) donna naissance à la branche 0D de la famille du carbone puis, la fabrication de nanotube de carbone (1991 pour les multi-parois et 1993 pour les mono-parois) ouvra la porte aux systèmes 1D à base de carbone. Ce n'est qu'en 2004 que les premières observations de graphène 2D, c'est à dire de monocouches atomiques de graphite, vinrent compléter la famille du carbone (Fig 1.9).

En fait si le graphène n'a pas été découvert plus tôt, c'est que son existence même était jugée improbable pour des raisons d'instabilités thermodynamique [37, 38, 39]. En effet, il était prévu que les systèmes 2D et quasi 2D deviendraient instable et se décom-

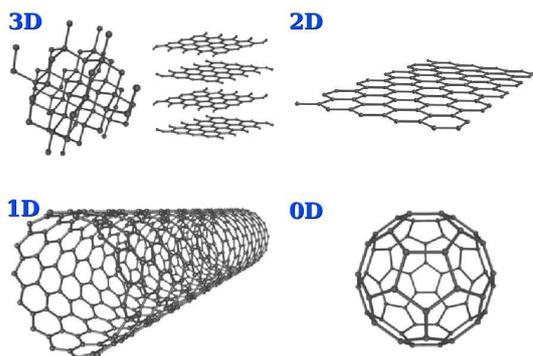


FIG. 1.9: Différents allotropes du carbone classés selon leur dimensionalité. Notamment pour les matériaux $3D$ on trouve le diamant et le graphite. Pour les matériaux $2D$, le graphène. Pour les matériaux $1D$, les nanotubes de carbone. Et pour finir les fullerènes (C_{60}) pour les systèmes $0D$.

poseraient rapidement. Qui plus est, l'observation directe de monofeuillets de graphène par microscope optique n'était pas évidente jusqu'à récemment car ces derniers étaient complètement transparent à la lumière. C'est en utilisant un substrat de silicium oxydé que l'on a pu enfin identifier la présence de monofeuillet de graphène [36].

Il existe deux principaux procédés de fabrication pour obtenir le graphène $2D$. Le premier est un clivage micromécanique et le second est un procédé d'épitaxie. Pour le premier procédé, on pratique tout simplement l'exfoliation d'une tranche de graphite [40]; c'est à dire qu'on effeuille le graphite, ce qui produit des copeaux (ou écailles) plus ou moins épais parmi lesquels on trouve des monofeuillets de graphène (Fig. 1.10). Ces derniers sont directement déposés sur un substrat oxydé [41, 42]. Il faut ensuite repérer leur position à l'aide de microscopes [41]. Le second procédé de fabrication consiste à chauffer un substrat de SiC (carbure de silicium) pour décomposer thermiquement celui-ci et en retirant les atomes de silicium on obtient en surface, des domaines où l'on observe des mono-couches ou bien des multi-couches de carbone [43] (Fig. 1.11). Cette dernière technique permet, à priori, une production plus massive que la première, mais les interactions réminiscentes avec le substrat SiC ainsi que le découpage en domaine de petite taille ($< \mu m$) posent potentiellement problème. Récemment, une technique similaire d'épitaxie a été développée sur substrat métallique [44, 45]. Les domaines semblent plus grands que pour SiC , mais encore une fois les liens électroniques entre le graphène et le substrat métallique sont problématiques. Dans ces conditions il faudrait ajouter une étape de transfert des plans de graphène d'un substrat vers un autre (oxydé celui-ci), ce qui n'est pas forcément simple à réaliser sans détériorer les larges monofeuillets.

1.3.2 Les particularités du graphène.

Les raisons pour lesquelles une communauté croissante de chercheurs s'intéresse intensivement au graphène sont liées aux propriétés électroniques particulières que possède le graphène $2D$ (et également quasi- $2D$ comme les bicouches de graphène). En effet, la structure cristalline en réseau de nid d'abeilles (réseau hexagonal obtenu par un double réseau triangulaire entrelacé) (Fig 1.12) et l'hybridisation sp^2 des atomes de carbones sont à l'origine d'une structure électronique inhabituelle [47]. Le graphène $2D$ peut effectivement se voir comme un semiconducteur à bande interdite nulle, qu'on appelle aussi semimétal. Autrement dit, les électrons des sommets de bandes de valence et les électrons des bas de

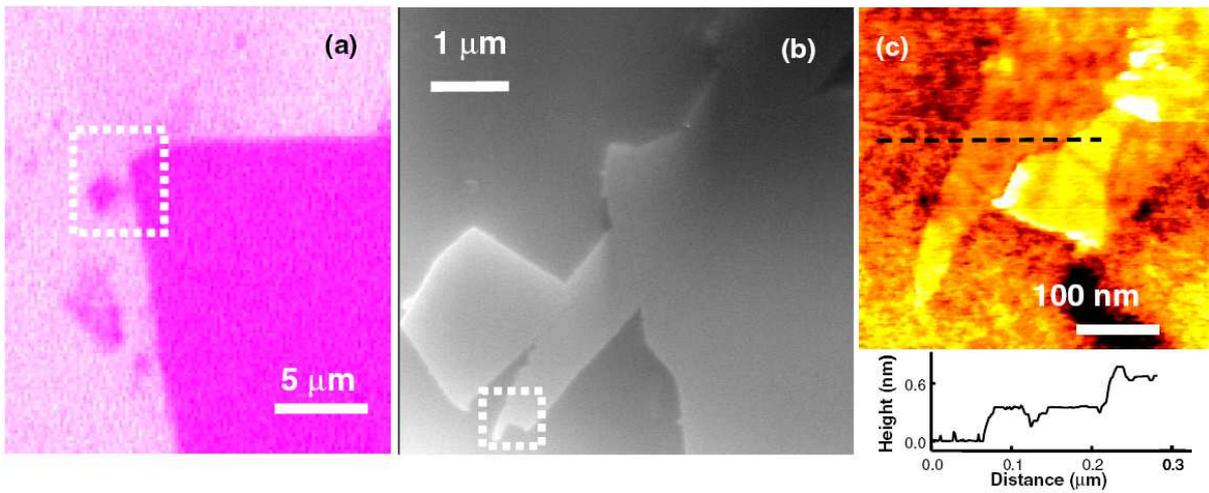


FIG. 1.10: Images optique (a), SEM (b) et AFM (c) de plans de graphène. Sur l'image optique, la monocouche de graphène (à l'intérieur du rectangle pointillé) est presque transparente. L'image SEM en (b) correspond au rectangle pointillé en (a). L'image AFM en (c) correspond au rectangle pointillé en (b). La hauteur mesurée avec l'AFM sur la ligne pointillée en (c) est donnée en dessous de l'image AFM. Sources : [41].

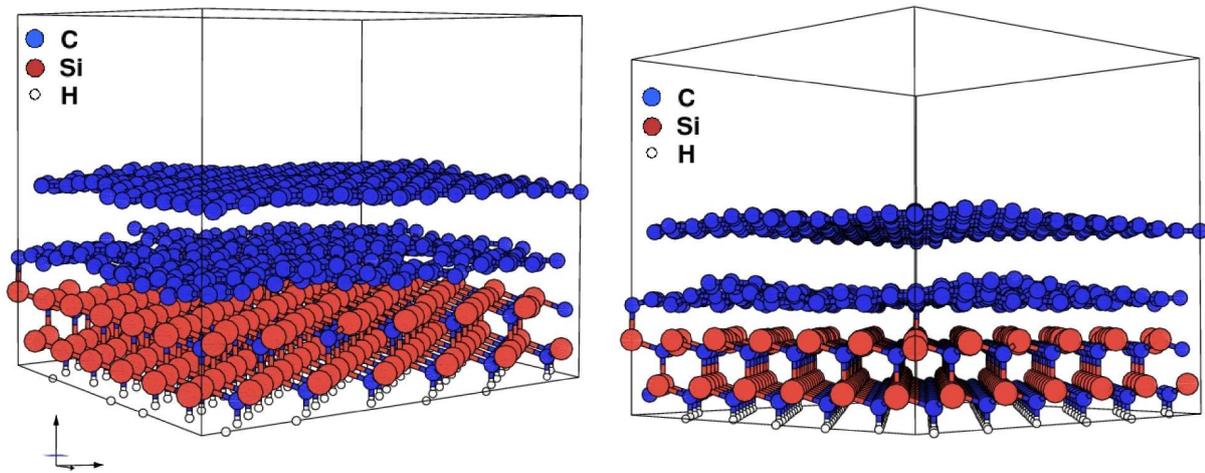


FIG. 1.11: Vue schématique de feuillets de graphène obtenus par décomposition thermique de SiC. Le monofeuillet de graphène au dessus se comporte comme s'il était isolé du reste, le monofeuillet en dessous agissant comme une couche tampon avec le substrat [46]. Images gracieusement fournies par F. Varchon.

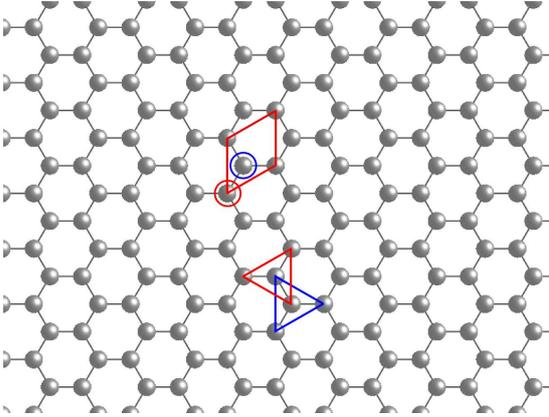


FIG. 1.12: Structure cristalline du graphène. La maille élémentaire du graphène au sens cristallographique est représentée par le parallélogramme (rouge) et contient deux atomes (motif). La structure cristalline du graphène est ce qu'on appelle un réseau en nid d'abeilles qui peut être perçue comme la juxtaposition d'hexagones ou encore comme l'entrelacement de deux sous réseaux triangulaires (symbolisé par les triangles rouges et bleus sur la figure).

bandes de conduction se touchent en des points isolés au lieu d'être espacés comme dans un semiconducteur usuel.

Pour les matériaux $2D$ tels que le graphène, la structure électronique est décrite par une relation de dispersion bidimensionnelle ($E(k_x, k_y)$). Les bandes électroniques sont donc des surfaces et non plus des lignes comme c'est le cas pour les systèmes $1D$ tel que les nanofils. La première zone de Brillouin du graphène, où sont définies les bandes électroniques bidimensionnelles, est obtenue à partir de sa maille primitive (Fig 1.12). Elle prend la forme d'un hexagone. Comme nous l'avons déjà mentionné, le graphène est un semimétal, ce qui signifie que les bandes électroniques de valence et de conduction se touchent de façon ponctuelle. En fait pour le graphène, ce rattachement s'établit en deux points, K et K' , qui correspondent aux extrémités de la zone de Brillouin (Fig. 1.13). La relation de dispersion autour de ces points K et K' est linéaire et qui plus est, totalement symétrique. Les électrons et les trous ont donc des propriétés identiques. De plus il existe une propriété particulière de la fonction d'onde qu'on appelle isospin, issue de l'existence de deux sous réseaux triangulaires formant le réseau hexagonal du graphène.

Le niveau de Fermi des matériaux semiconducteurs se trouve dans la bande interdite entre les états de conduction et les états de valence, pour le graphène il se trouve au niveau des points K et K' séparant les deux types de porteurs de charge. Le fait que la dispersion soit linéaire au voisinage du niveau de Fermi est plutôt une propriété des métaux puisqu'en général le niveau de Fermi de ces derniers se trouve au milieu des bandes électroniques, là où la dispersion quadratique (la courbure) initiée en début de bande devient localement quasi-linéaire.

Il est possible de faire une analogie entre la dispersion des électrons du graphène et l'équation de Dirac de la mécanique quantique relativiste. Dans cette analogie on relie le couple électron-trou au couple électron-positron que décrit l'équation de Dirac pour des particules de spin $\frac{1}{2}$. On peut montrer que la relation de dispersion du graphène s'écrit

$$E(k_x, k_y) = \hbar \sqrt{k_x^2 + k_y^2} v \simeq \hbar |\mathbf{k}| v \quad (1.1)$$

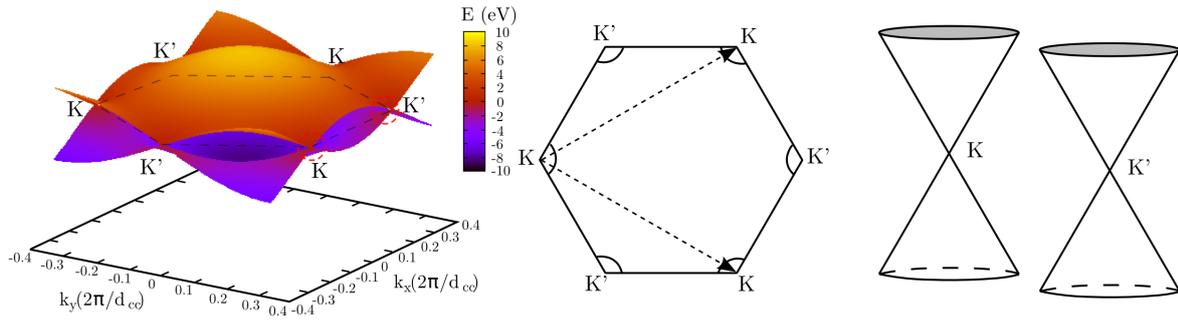


FIG. 1.13: Structure électronique du graphène. A gauche : la représentation de la relation de dispersion $E(k_x, k_y)$ du graphène dans la première zone de Brillouin (d_{CC} étant la distance carbone-carbone). On distingue bien les bandes électroniques des électrons (dessus) et celles des trous (dessous), on note en particulier la symétrie totale entre électrons et trous. Au centre : la zone de Brillouin du graphène qui prend la forme d'un hexagone avec en particulier les points de Dirac K et K' en bords de zone et les deux vecteurs du réseau réciproque (flèches pointillées). A droite : la représentation de la relation de dispersion du graphène proche des points de Dirac (agrandissement correspondant aux deux zones encerclées sur la figure de gauche).

Les électrons et trous du graphène, pour des énergies proches des points K et K' , n'ont donc pas de masse effective définie et possède une vitesse (v) constante. C'est la raison pour laquelle on nomme, cône de Dirac les vallées électroniques du graphène autour de ces points K et K' , et fermions de Dirac sans masse, ses électrons et trous. De nombreuses publications tendent ainsi à présenter aujourd'hui le graphène comme un matériau servant à explorer les propriétés de la mécanique relativiste en matière condensée [47, 48, 49, 50]. Autrement dit, il serait possible d'investiguer avec le graphène, des phénomènes qui étaient jusqu'à présent propres à la physique des hautes énergies. Un bel exemple de ces phénomènes, est le *paradoxe de Klein*.

Brièvement, le paradoxe de Klein (1929) prédit que, dans le cadre de l'équation de Dirac (1928), la probabilité pour un électron cherchant à traverser une barrière de potentiel d'énergie au moins deux fois supérieure à la sienne, est de 100%. Autrement dit, plus la hauteur de la barrière est élevée, plus la barrière devient transparente pour l'électron incident. Ce paradoxe se résout en considérant la création de paires électrons-positrons (particules-antiparticules) à l'interface de la barrière. On suspecte que les électrons du graphène se conduisent de la même façon face à un potentiel de désordre suffisamment grand [49].

Outre le fait d'être un matériau entre guillemets exotique, le graphène intéresse également la nanoélectronique [51] pour ses mobilités de porteurs de charge très élevées [52, 53]. En effet, les premières mesures de transport effectuées sur le graphène ont montré un fort potentiel avec des mobilités atteignant $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les tentatives pour intégrer le graphène, et en particulier les rubans 1D de graphène [54, 55, 56, 57], dans une technologie

CMOS se multiplient (Fig. 1.14).

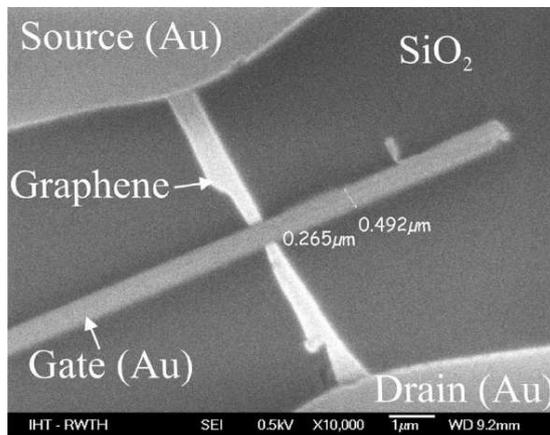


FIG. 1.14: Transistor à effet de champ basé sur un ruban de graphène [58]. Le ruban de graphène est contacté avec deux électrodes en or. Une grille de contrôle, en or également, est disposée par dessus.

Une autre application pour laquelle le graphène semble tout dédié, est la détection ultra-sensible [59]. Pour la même raison évoquée pour les nanofils, tout matériau sensible à sa surface peut servir à réaliser un détecteur très performant. Le graphène 2D n'est rien d'autre qu'une surface ultra-fine (monoatomique) qui est donc à priori particulièrement sensible aux différents objets (molécules, protéines ou autres systèmes organiques) qui peuvent s'y greffer. De plus le carbone, matière première pour les organismes vivants, se combine assez bien avec les systèmes organiques ce qui permet d'envisager des dispositifs à électronique moléculaire.

Le graphène est un donc un matériau qui est lui aussi en mesure de créer une rupture technologique.

1.4 La simulation pour la nanoscience

Nous venons de le voir, la physique des nano-objets est sensible à la taille de ces derniers, en particulier à cause des effets de confinement quantique, et présentent des spécificités liées à leur faible dimensionalité. Pour comprendre ces nouvelles propriétés des nano-objets, la simulation offre des outils d'exploration très efficaces.

1.4.1 Pourquoi simuler les nano-objets ?

L'analyse des résultats expérimentaux s'appuie régulièrement sur les théories existantes ainsi que sur les simulations numériques. La simulation peut donc servir à confirmer les observations expérimentales. Elle est utilisée également pour orienter la conception de nouvelles technologies. Un exemple flagrant de ce genre d'aide à la conception, est l'utilisation de logiciel de type TCAD⁹ (et autres logiciels de même nature), dans le secteur de la microélectronique. Ce type de simulation permet de connaître le comportement et les propriétés de circuits électroniques complexes. En nanoélectronique, la simulation constitue encore plus un pilier indispensable aux progrès technologiques. Plusieurs études récentes s'intéressent par exemple à la simulation de transistor à base de nanofil afin d'analyser

⁹TCAD : Technology Computer Aided Design

son fonctionnement lorsque les longueurs de canaux deviennent inférieures à 10nm. La simulation dans ce cas, peut permettre de découvrir de nouvelles spécificités liées aux effets de confinement et de faible dimensionalité.

Il y a donc un double enjeu pour la simulation en nanoscience. Le premier est lié au développement technologique et sert à valider (ou non) les choix dans la réalisation et l'intégration des composants à base de nano-objets. Le deuxième enjeu a plus un aspect fondamental et vise à élargir les connaissances et la compréhension des effets de dimensionalité présents dans les nano-objets. Ce deuxième volet peut déboucher éventuellement sur la découverte de nouvelles spécificités ou de nouvelles propriétés propres aux nano-objets.

1.4.2 Avec quels types de simulations ?

La tendance en électronique étant à la réduction de taille des composants, on arrive progressivement vers des structures de l'ordre de quelques millions d'atomes, voir quelques milliers pour les plus *nano* d'entre elles. Les simulations dites atomistiques, sont donc parfaitement adaptées. De plus, la nécessité de prendre en compte dans les simulateurs des effets de plus en plus fins (comme le confinement quantique), entraîne un accroissement d'intérêts pour les simulations atomistiques.

En ce qui concerne le choix du type de simulation, il est généralement fixé par la taille du système que l'on désire étudier. Par exemple, pour des structures ne dépassant pas le millier d'atomes (molécules, nano-objets gréffés sur une surface, nanocristaux ...), on peut envisager un calcul *ab initio* (tout dépend du modèle). Les modèles physiques *ab initio* intègrent en principe un maximum d'effets possibles et permettent d'extraire presque n'importe quelles propriétés. Les simulations *ab initio* sont donc incontournables en nanoscience. Etant donné qu'elles n'utilisent aucun paramètre, la description n'est en principe limitée que par le modèle physique choisi (LDA, GW...). Toutefois, cela reste très coûteux d'effectuer une simulation des propriétés structurales, électronique, phononique et optique de nano-objets composés de plus d'un millier d'atomes.

On opte plutôt dans ce cas pour des simulations semi-empiriques comme par exemple la méthode des liaisons fortes (c'est ce type de simulation que nous avons utilisé dans cette thèse.), ou encore la méthode des pseudo-potentiels. Contrairement à l'*ab initio*, ces types de simulations sont paramétrés. Les paramètres sont, soit extrait de résultats expérimentaux, soit ajustés sur des calculs *ab initio*. Par contre, ce type de simulation permet d'aller jusqu'à une échelle de l'ordre du million d'atomes et donc, d'effectuer des études mésoscopiques. Les liaisons fortes ou les pseudo-potentiels sont des méthodes atomistiques qui conservent une description atomique relativement fine. Pour aller au delà du million d'atomes, il faut se tourner vers les simulations non-atomistiques. On trouve parmi elles, les méthodes *k.p* (et donc des méthodes de masse effective) mais aussi des modèles complètement semi-classiques qui décrivent la physique dans des milieux continus. On a alors souvent recours à l'utilisation de méthode de résolution d'éléments finis (ou de différences finies). Dans ces simulations, il est donc souvent question de maillage dont la finesse fixe la précision du calcul. Ces calculs sont beaucoup plus rapides mais intègrent moins précisément les effets quantiques comme le confinement électronique, et ne permettent pas de traiter correctement certains aspects physiques comme le couplage électrons-phonons, ou bien le couplage d'un matériau à une molécule (électronique moléculaire).

Une autre catégorie de simulation, très prometteuse et très en vogue en ce moment, cherche à coupler les différents types de simulations cités plus haut (*ab initio*, méthode atomistique semi-empiriques, méthodes semi-classiques ...). Il s'agit des simulations multi-échelles où l'on traite les problèmes physiques à différentes échelles selon le raffinement souhaité. Par exemple, les zones nécessitant une description à l'échelle atomique peuvent être calculées avec des méthodes *ab initio* tandis que de large zones non critique seront elles simulées avec des méthodes semi-classiques plus rapide. Cette façon de procéder permet de bénéficier des avantages de chaque type de simulation mais sa mise en œuvre est parfois compliquée notamment au niveau du raccordement entre les différents modèles ainsi qu'au niveau du découpage de l'espace en zones plus ou moins fines.

1.5 Plan de la thèse

Dans les sections précédentes nous avons donné un aperçu très général de l'intérêt que présente les nano-objets et en particulier les nanofils semiconducteurs ainsi que les plans de graphène. Nous avons discuté rapidement des procédés de fabrications utilisés pour réaliser ces deux types de nano-objets et nous avons en outre introduit les deux grandes voies possible : l'approche *top-down* et l'approche *bottom-up*. Puis nous avons présenté les avantages et les propriétés particulières de ces deux systèmes démontrant ainsi qu'il était possible d'envisager une rupture technologique liée aux effets de confinement quantique. Pour finir nous avons conclu en exposant les motivations qui poussent la simulation numérique à s'intéresser au calcul des propriétés des nano-objets. Nous avons vu que la simulation offre d'une part un accompagnement à l'intégration des nano-objets en électronique et d'autre part, d'un point de vue plus fondamental, des outils pour l'investigation de nouveaux phénomènes physique liés à la faible dimensionalité de ces systèmes. Enfin, nous avons discuté des différents types de simulations possibles en fonction de la taille des nanostructures étudiées et de la précision escomptée.

Nous allons maintenant donner le plan de ce manuscrit.

Nous commencerons avec le chapitre 2 consacré aux méthodes et concepts de transport électronique. Ce chapitre introduit tout d'abord les observables du transport ainsi que les différents modèles théoriques. Puis nous donnons une dérivation de la formule de la conductivité de Kubo-Greenwood. Ceci nous permet ensuite de discuter des différents régimes de transport et des effets de dimensionalité sur la conductivité. Nous terminerons ce chapitre 2 par deux sections de méthodologies numériques dans lesquelles nous exposerons brièvement les grandes lignes de la méthode des liaisons fortes, utilisée dans nos simulations, ainsi qu'une introduction aux méthodes de récursion sur lesquelles s'appuient les calculs de propagation d'ondes électroniques. Nous trouverons également à la fin de ce chapitre 2 un glossaire des observables avec leurs unités et un glossaire de formules relatives au transport qui seront utiles pour le reste de la thèse.

Nous avons ensuite trois chapitres de résultats. Le chapitre 3 se concentre sur l'étude du transport électronique dans les nanofils rugueux, tandis que le chapitre 4 s'intéresse au cas des nanofils dopés. Concernant le chapitre 3, nous donnerons en premier lieu une description du modèle de rugosité pour ensuite passer à l'analyse des structures de bandes de

différents nanofils de silicium. On observera notamment l'effet du confinement et celui de l'orientation cristalline des nanofils. Pour finir, nous donnerons les résultats du transport dans ces nanofils et nous discuterons des phénomènes de localisation à température nulle. Le chapitre 4 sera du même acabit que le chapitre 3. Il commencera avec une description du modèle électrostatique choisi pour l'étude du dopage des nanofils afin de présenter ensuite les potentiels électrostatiques générés par ces dopants. Nous verrons en particulier le comportement des phénomènes d'écrantage dans les nanofils. Et pour finir, nous verrons quelles sont les propriétés de transport des nanofils de silicium dopés.

Finalement, nous consacrerons le chapitre 5 à l'étude du graphène. Dans ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques et les propriétés électroniques quelque peu inhabituelles de ce matériau $2D$. Puis, nous nous intéresserons à deux types de désordre : le désordre d'Anderson, qui est un désordre modèle, et le dopage, qui est un désordre plus réaliste.

Nous terminerons bien évidemment ce manuscrit par une conclusion générale sur le transport électronique et ses simulations dans les nano-objets et tout particulièrement dans les nanofils semiconducteurs ainsi que dans les plans de graphène.

Bibliographie

- [1] http://www.solid-state.com/display_article/316496/5/none/none/Dept/IEDM-shows-real-details-of-materials-technology,-devices,
<http://www.chipworks.com/blogs.aspx?blogmonth=11&blogyear=2006&blogid=86>
- [2] F. Chandezon and C. Reynaud, *Clefs CEA* **52**, 55 (2005)
- [3] D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong and S. T. Lee, *Science* **299**, 1874 (2003)
- [4] P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, M. Den Hertog, P. Ferret and T. Baron, *Nanotechnology* **19**, 125608 (2008)
- [5] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **4**, 433 (2004)
- [6] A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science* **279**, 208 (1998)
- [7] V. Schmidt, S. Senz and U. Gosele, *Nano Lett.* **5**, 931 (2005)
- [8] S. N. Mohammad, *Nano Lett.* **8**, 1532 (2008)
- [9] T. Martensson, P. Carlberg, M. Borgstrom, L. Montelius, W. Seifert and L. Samuelson, *Nano Lett.* **4**, 699 (2004)
- [10] J. C. Charlier, X. Blase and S. Roche, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677 (2007)
- [11] Y. M. Niquet, A. Lherbier, N. H. Quang, M. V. Fernandez-Serra, X. Blase and C. Delerue, *Phys. Rev. B* **73**, 165319 (2006)
- [12] M. Nolan, S. O'Callaghan, G. Fagas, J. C. Greer and T. Frauenheim, *Nano Lett.* **7**, 34 (2007)
- [13] M. P. Persson and H. Q. Xu, *Phys. Rev. B* **73**, 035328 (2006)
- [14] C. Delerue and M. Lannoo, ouvrage intitulé *Nanostructures - Theory and Modelling*, Springer-Verlag, Berlin (2004)
- [15] Y. M. Niquet, *Phys. Rev. B* **74**, 155304 (2006), Y.M. Niquet, *Physica E* **37**, 204 (2007), Y.M. Niquet, *Nano Lett.* **7**, 1105 (2007)
- [16] M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg and L. Samuelson, *Nano Lett.* **2**, 87 (2002)
- [17] M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1058 (2002)
- [18] W. Lu, J. Xiang, B. P. Timko, Y. Wu and C. M. Lieber, *PNAS* **102**, 10046 (2005)
- [19] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith and C. M. Lieber, *Nature* **415**, 617 (2002)
- [20] Y. Cui, Q. Wei, H. Park and C. M. Lieber, *Science* **293**, 1289 (2001)
- [21] C. R. Leao, A. Fazzio and A. J. R. da Silva, *Nano Lett.* **7**, 1172 (2007)
- [22] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang and C. M. Lieber, *PNAS* **101**, 14017 (2004)
- [23] F. Patolsky and C. M. Lieber, *Materials today Review Feature*, 20 (2005)
- [24] X. Duan, Y. Huang and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2**, 487 (2002)
- [25] C. Li, B. Lei, W. Fan, D. Zhang, M. Meyyappan and C. Zhou, *J. of Nanoscience and Nanotechnology* **7**, 138 (2007)
- [26] D. Wang, Y. L. Chang, Z. Liu and H. Dai, *JACS* **127**, 11871 (2005)

- [27] J. R. Walting, L. Yang, M. Boriçi, R. C. W. Wilkins, A. Asenov, J. R. Barker and S. Roy, *Solid State Electronics* **04**, 1337 (2004)
- [28] A. K. Sharma, S. H. Zaidi, S. Lucero, S. R. J. Brueck and N. E. Islam, *IEE Proc.-Circuits Devices Syst. Nanoelectronics* **151**, 422 (2004)
- [29] N. Singh, A. Agarwal, L. K. Bera, T. Y. Liow, R. Yang, S. C. Rustagi, C. H. Tung, R. Kumar, G. Q. Lo, N. Balasubramanian and D. L. Kwong, *IEEE Electron Device Letters* **27**, (2006)
- [30] G. Cheng, A. Kolmakov, Y. Zhang, M. Moskovits, R. Munden, M. A. Reed, G. Wang, D. Moses and J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1578 (2003)
- [31] E. D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A. van Dam, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M. T. Borgstrom, O. Wunnicke, M. A. Verheijen and E. P. A. M. Bakkers, *Nano Lett.* **7**, 367 (2007)
- [32] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **3**, 149 (2003)
- [33] W. M. Weber, L. Geelhaar, A. P. Graham, E. Unger, G. S. Duesberg, M. Liebau, W. Pamler, C. Chèze, H. Riechert, P. Lugli and F. Kreupl, *Nano Lett.* **6**, 2660 (2006)
- [34] J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan and C. M. Lieber, *Nature* **441**, 489 (2006)
- [35] Y. Dong, G. Yu, M. C. McAlpine, W. Lu and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **8**, 386 (2008)
- [36] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004)
- [37] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, *PNAS* **102**, 10451 (2005)
- [38] A. Fasolino, J. H. Los and M. I. Katsnelson, *Nature Mat.* **6**, 858 (2007)
- [39] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth, *Nature* **446**, 60 (2007)
- [40] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Nature* **442**, 282 (2006)
- [41] A. N. Sidorov, M. M. Yazdanpanah, R. Jalilian, P. J. Ouseph, R. W. Cohn and G. U. Sumanasekera, *Nanotechnology* **18**, 135301 (2007)
- [42] X. Liang, Z. Fu and S. Y. Chou, *Nano Lett.* **7**, 3840 (2007)
- [43] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912 (2004)
- [44] P. W. Sutter, J. I. Flege and E. A. Sutter, *Nature Mat.* **7**, 406 (2008)
- [45] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse and T. Michely, *Nano Lett.* **8**, 565 (2008)
- [46] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J. Y. Veuillen, C. Berger, E. H. Conrad and L. Magaud, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126805 (2007)
- [47] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *arXiv* **0709.1163**, - (2008), accepted for publication in *Review of Modern Phys.* (2008)
- [48] M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, *Solid State Comm.* **143**, 3 (2007)
- [49] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Nature Physics* **2**, 620 (2006)
- [50] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mat.* **6**, 183 (2007)
- [51] Z. Chen, P. Avouris, *IEEE ?*, 265 (2007)
- [52] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami and M. S. Fuhrer, *Nature Nanotechnology* **3**, 206 (2008)
- [53] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. L. Stormer, *arXiv* **0802.2389**, (2008)
- [54] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee and H. Dai, *Science* **319**, 1229 (2008)
- [55] L. Tapaszto, G. Dobrik, P. Lambin and L. P. Biro, *Nature Nanotechnology ?*, 1 (2008)
- [56] F. Munoz-Rojas, D. Jacob, J. Fernandez-Rossier and J. J. Palacios, *Phys. Rev. B* **74**, 195417 (2006)

- [57] D. A. Areshkin, D. Gunlycke and C. T. White, *Nano Lett.* **7**, 204 (2007)
- [58] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus and H. Kurz, *IEEE Electron Devices Lett. Mat.* **4**, 282 (2007)
- [59] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, *Nature Mat.* **6**, 652 (2007)

Chapitre 2

Concepts et méthodologie

2.1 Introduction

Nous allons décrire dans ce chapitre les concepts fondamentaux liés à l'étude générale du transport électronique dans les structures cristallines. Nous commencerons par introduire les principales observables du transport comme par exemple le libre parcours moyen, la mobilité ou encore la conductivité.

Nous verrons qu'il existe différents modèles de transport permettant de calculer ces quantités. Nous passerons donc d'abord en revue l'ensemble de ces modèles en précisant notamment leurs limitations, avant de porter spécifiquement notre attention sur le formalisme de Kubo-Greenwood ; qui sera celui que nous utiliserons tout au long de la thèse. Nous donnerons les principales étapes de la dérivation menant au calcul de la conductivité (quantité centrale de ce formalisme).

Nous verrons ensuite comment se distinguent les différents régimes de transport, que sont le régime balistique, le régime diffusif et le régime de localisation. On expliquera les caractéristiques propres à chacun d'entre eux. Puisque dans la suite du manuscrit nous nous intéresserons plus particulièrement au transport dans les nanostructures unidimensionnelles ($1D$) et bidimensionnelles ($2D$), on insistera également dans ce chapitre sur l'importance que peut avoir la dimensionalité du système sur le transport électronique.

Nous consacrerons ensuite un paragraphe à la méthode des liaisons fortes qui constitue les fondations sur lesquelles reposent toutes nos simulations numériques dont les résultats seront présentés dans les chapitres 3, 4 et 5. Enfin nous terminerons ce chapitre par une étude des techniques de récursion qui sont un point clef de nos simulations puisqu'elles nous permettent de calculer de façon efficace les quantités nécessaires au formalisme de transport de Kubo-Greenwood.

2.2 Les concepts du transport électronique

2.2.1 Les observables du transport

Les concepts liés au transport électronique sont pour la plupart assez simples. Pour illustrer ces concepts on a souvent recours à l'image, certes classique mais efficace, d'un flux d'électrons traversant un milieu plus ou moins désordonné et subissant de fait, de multiples collisions. Cette vision permet de conceptualiser presque l'ensemble des observables du transport et c'est pourquoi de manière générale on peut dire que l'interprétation du transport électronique, même si il fait intervenir des phénomènes quantiques, s'effectue presque toujours dans un cadre semi-classique.

Dans une telle vision du transport, on associe la notion de flux d'électrons avec le courant électronique (I) ou plus précisément avec la densité de courant (\mathbf{J})¹. Ce flux d'électrons peut-être induit par différentes sources comme par exemple un champ électrique (\mathbf{E}). Le flux d'électrons peut aussi provenir d'un gradient de densité électronique ou de température. Dans le cas d'un champ électrique suffisamment faible et en l'absence d'autres sources mettant le système hors équilibre, la réponse est linéaire et est donnée par la formule,

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.1)$$

avec σ le tenseur de conductivité. De façon générale on mesure quel est le flux d'électrons (\mathbf{J}) selon une direction de l'espace, induit par les différentes composantes du champ électrique. Par exemple le flux d'électrons (J_x) suivant l'axe (\mathbf{u}_x) induit par la composante E_y s'obtient par $J_x = \sigma_{xy} E_y$. On a donc bien la conductivité définie comme un tenseur σ_{ij} dont la dimension dépend de celle du système. On distingue les observables conductivité (σ) et conductance (G). La première est en principe indépendante de la taille du système et est donc plutôt une quantité intrinsèque alors que la seconde dépend en général de la taille et de la géométrie du système.

Pour poursuivre avec cette image semi-classique du transport on ajoute les collisions qui tendent à ramener le système à l'équilibre. Les quantités qui émergent immédiatement de cette vision sont, le libre parcours moyen (l), le temps de diffusion moyen (τ) et la vitesse des particules (v), toutes trois reliées par la relation simple

$$l(E) = v(E)\tau(E) \quad (2.2)$$

On peut d'ores et déjà introduire une séparation importante entre les deux types de collisions possibles : les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Les dernières sont accompagnées d'une variation d'énergie de la particule incidente² tandis que les premières conservent cette énergie. Nous avons étudié uniquement les collisions élastiques, c'est pourquoi sauf précision contraire, l et τ feront référence aux grandeurs élastiques;

¹On prend pour convention d'écriture des vecteurs la notation des variables en gras au lieu d'aposer une flèche au dessus.

²c'est le cas par exemple pour des collisions électrons-phonons

autrement on utilisera les notations explicites l_{el}, τ_{el} et l_{in}, τ_{in} pour identifier respectivement grandeurs élastiques et inélastiques.

Finalement on verra (section 2.3.2) que ces trois quantités l, v, τ peuvent se relier à une autre observable (incontournable) qui est la diffusivité (D).

Ensuite intervient une quantité souvent mal définie et dont le concept peut sembler moins évident. Pourtant cette quantité est souvent prise comme indicateur de performance dans la caractérisation des dispositifs électroniques. Cette quantité, c'est la mobilité (μ). On introduit cette dernière à l'aide de la notion de vitesse de dérive des électrons. En effet, on peut considérer classiquement que le champ électrique \mathbf{E} accélère un ensemble d'électrons homogène qui acquièrent alors tous une vitesse moyenne appelée vitesse de dérive ($\langle \mathbf{v} \rangle$). Cette vitesse est directement proportionnelle au champ \mathbf{E} et s'exprime par

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \mu \mathbf{E} \quad (2.3)$$

Dans une vision classique du transport, le courant \mathbf{J} est proportionnel à cette vitesse de dérive, $\mathbf{J} = n\mathbf{e}\langle \mathbf{v} \rangle$, où n est la densité de porteurs et \mathbf{e} la charge élémentaire associée à chaque porteur. Avec l'équation (Eq. 2.1) et l'équation (Eq. 2.3) on définit la mobilité de façon générale par la relation

$$\mu = \frac{\sigma}{n\mathbf{e}} \quad (2.4)$$

On note que la mobilité est, tout comme la conductivité, un tenseur.

Pour finir, la dernière observable du transport dont nous aurons besoin dans ce manuscrit n'est pas semi-classique, contrairement à toute les précédentes, mais d'origine quantique. Il s'agit de la longueur de localisation (ξ). De manière générale ξ décrit la distance moyenne parcourue par un électron avant de se localiser par phénomènes d'interférences quantiques (cf paragraphe 2.3.3). À la fin de ce chapitre une fiche récapitulative reprend l'ensemble des quantités liées au transport dont nous aurons besoin, et donne leurs notations ainsi que leurs unités respectives (Tab. 2.1).

2.2.2 Les modèles de transport

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent que la majorité des observables du transport sont semi-classiques, c'est pourquoi il n'est pas étonnant que bon nombre de modèles de transport électronique encore utilisés aujourd'hui soient basés sur une équation maîtresse purement classique qui est l'équation de Boltzmann, aussi appelée équation du transport de Boltzmann (ETB).

Cette équation formulée par Ludwig Boltzmann en 1872 décrit le comportement statistique d'un ensemble de particules [1]. Sa forme générale est la suivante

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} \right|_{\text{collisions}} \quad (2.5)$$

où $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ est la fonction de distribution des particules, \mathbf{F} décrit les forces externes, \mathbf{v} la vitesse des particules et $\left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} \right|_{\text{collisions}}$ la contribution des collisions ramenant le

système à l'équilibre³. Cette équation (l'ETB) permet de décrire un flux de particule classique; son adaptation au cas d'un ensemble d'électrons est connue sous le nom de modèle de Bloch-Boltzmann [2]. Dans ce modèle la nature ondulatoire des électrons est prise en compte dans la description du terme de collision $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll}$, ainsi que dans l'énergétique du système (on utilise la relation de dispersion $E(k)$ et la vitesse associée $\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k)$). Toutefois la dynamique des électrons entre deux collisions est traitée de façon classique, c'est à dire comme le déplacement de particules ponctuelles. Ceci constitue la principale limitation du modèle de Bloch-Boltzmann et de ceux qui en dérivent. Pour autant ce modèle donne de très bons résultats si l'on décrit correctement les collisions. Par exemple en utilisant l'approximation de Born où les probabilités de transition $W_{kk'}$ d'un état électronique $|k\rangle$ vers un état $|k'\rangle$ sont proportionnelles au module au carré du potentiel de désordre V

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \propto W_{kk'} \propto \|\langle k|V|k'\rangle\|^2 \quad (2.6)$$

Mais cette formulation reste lourde à résoudre et bien souvent on simplifie le problème en linéarisant l'ETB, ce qui permet de mettre le terme de collisions sous la forme :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = -\frac{f - f^0}{\tau_R} \quad (2.7)$$

où f^0 est la fonction de distribution à l'équilibre. L'ETB devient alors une équation aux dérivées partielles plus simple à traiter. Cette simplification est connue sous le nom d'*approximation du temps de relaxation* puisqu'on décrit le processus de collision comme une relaxation du système gouvernée par une échelle de temps τ_R assimilée en général au temps moyen entre collisions τ . On obtient une nouvelle équation

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = -\frac{f - f^0}{\tau} \quad (2.8)$$

$$\text{avec } f = f^0 + f^1 \quad (2.9)$$

où f^1 représente la perturbation de la distribution d'équilibre f^0 . En principe, τ dans l'équation (Eq. 2.8) dépend de la vitesse \mathbf{v} de la particule ou autrement dit, de son énergie incidente. En faisant l'approximation supplémentaire que τ est indépendant de \mathbf{v} on peut retrouver un résultat bien connu qui est la conductivité d'un métal

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.10)$$

où n et m sont respectivement la densité et la masse des particules. Ce résultat bien connu est celui obtenu par le premier modèle de transport électronique, le modèle de Drude (1900), basé sur l'adaptation de la théorie cinétique des gaz au gaz d'électrons. L'ETB ayant été initialement développée pour la théorie cinétique des gaz, il n'est pas anormal de retrouver le résultat de Drude sous certaines approximations.

³En général, il n'est pas simple de résoudre cette équation principalement à cause du terme de droite concernant les collisions.

Afin de dépasser les limitations du modèle de Bloch-Boltzmann, notamment la description des électrons en terme de particules, de nouveaux formalismes de transport électronique sont développés dans les années 50. Suite aux développements effectués sur le théorème de fluctuation-dissipation, Ryogo Kubo introduisit un formalisme exact de transport prenant complètement en compte la nature quantique des électrons. Ce formalisme est basé sur la théorie de la réponse linéaire; il décrit donc un système dans une situation non loin de l'équilibre thermodynamique. C'est ce formalisme exprimé dans une approche d'espace réel que nous utiliserons durant cette thèse.

Le modèle de Kubo-Greenwood cherche avant tout à relier la réponse du système au champ électrique qu'on lui applique ($\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$) et propose donc une formulation du tenseur de conductivité σ en fonction des corrélations temporelles de l'opérateur vitesse. Nous reviendrons dans le prochain paragraphe sur la dérivation de la formule de la conductivité de Kubo. Ici nous nous contenterons de donner sa forme générale :

$$\sigma_{ij}(E) = \frac{\pi e^2 \hbar}{\Omega} \text{Tr}[\hat{V}_i^\dagger \delta(E - \hat{H}) \hat{V}_j \delta(E - \hat{H})] \quad (2.11)$$

où $\Omega = L^d$ représente le volume du système et d sa dimensionalité, et où i, j dénotent les directions de l'espace x, y, z . Quelques années plus tard, en 1957, Rolf Landauer publiait une formule qui sèmera le trouble pendant un long moment; il s'agit de la formule de la conductance de Landauer pour les système $1D$

$$G = \frac{e^2 T}{h R} \quad (2.12)$$

avec T la transmission et R la réflexion. L'idée de base est totalement différente dans ce cas puisqu'on considère ici le champ électrique comme une conséquence du flux d'électrons dans un milieu désordonné, sous entendant que pour un milieu parfait le champ s'annule $\mathbf{E} \rightarrow 0$ et $\sigma \rightarrow \infty$ mais avec un courant \mathbf{J} fini. Il a fallu attendre que Büttiker reformule et généralise en 1985 l'équation de Landauer pour obtenir une réconciliation et une meilleure compréhension de cette vision du transport. L'expression de la conductance de Landauer-Büttiker sous une approche en termes de fonctions de Green est aujourd'hui la plus usitée et prend généralement la forme suivante

$$G(E) = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}[\Gamma_L(E) G^r(E) \Gamma_R(E) G^a(E)] \quad (2.13)$$

où $\Gamma_{L,R}(E)$ sont des opérateurs liés aux opérateurs de self-énergies des électrodes de gauche (L : left) et de droite (R : right), et où $G^{r,a}$ sont les fonctions de Green retardées et avancées.

La forme générale du modèle de transport de Landauer-Büttiker n'est pas basée sur la théorie de la réponse linéaire et est donc bien adaptée pour décrire des systèmes totalement hors-équilibre (et non plus seulement proche de l'équilibre). Pour cela on a recours à l'utilisation des *fonctions de Green hors équilibre* [3] (NEGF)⁴ ainsi qu'au formalisme de Keldysh. Avec cela on peut traiter notamment une population de phonon et décrire les interactions electron-phonon [4]. De manière générale le formalisme de Keldysh [5]

⁴Non Equilibrium Green Functions

permet de prendre en compte les perturbations dépendantes du temps. Les modèles de transport ont donc nettement progressé ces 50 dernières années ainsi que la compréhension de nouveaux phénomènes liés à la dimensionalité et au régime quantique du transport⁵. Malgré tout, de telles méthodes comme celles des fonctions de Green hors équilibre avec un formalisme de Keldysh restent très coûteuses numériquement et finalement les simulations du transport n'intègrent que très rarement ces descriptions et se limitent à des modèles énergétiques plus simples mais suffisants en général pour pouvoir obtenir les principales informations sur le transport électronique.

2.2.3 L'approche de Kubo-Greenwood

Nous venons de passer en revue très rapidement un large panel de modèles théoriques de transport électronique mais nous allons maintenant nous concentrer sur un modèle en particulier, le modèle de Kubo-Greenwood. Ce modèle décrit la conductivité intrinsèque d'un matériau de taille infinie⁶.

Il existe plusieurs dérivations permettant d'obtenir la formule de la conductivité de Kubo. Dans ce qui suit on va s'intéresser à une formulation donnée par Mott [6] qui s'appuie sur le calcul de la puissance moyenne (P) absorbée par le système⁷. La dérivation complète et rigoureuse peut s'avérer longue et fastidieuse aussi, pour alléger ce paragraphe, seules les étapes clés y sont reportées⁸. De plus nous ne ferons la dérivation que pour le cas $1D$, le cas général $3D$ sera traité en annexe.

Nous cherchons donc à calculer la conductivité (σ). Pour cela nous allons utiliser l'équation $P = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$ avec $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$. On commence par écrire le champ électrique $\mathbf{E}(t)$

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \mathbf{u}_x \quad (2.14)$$

Ici nous prenons un champ électrique oscillant mais à la fin de la dérivation nous nous ramènerons au cas d'un champ statique ($\mathbf{E}(t) = E_0 \mathbf{u}_x$) en prenant la limite $\omega \rightarrow 0$. On peut écrire tout de suite le potentiel vecteur associé $\mathbf{A}(t)$ dans la jauge de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$)

$$\mathbf{A}(t) = -\frac{E_0}{2i\omega} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \mathbf{u}_x \quad (2.15)$$

On écrit ensuite la puissance totale absorbée par unité de temps

$$P_{tot\ abs} = \sum_{n,m} P_{abs}^{n \rightarrow m} - P_{diss}^{m \rightarrow n} \quad (2.16)$$

Les puissances moyennes absorbée (P_{abs}) et dissipée (P_{diss}) par unité de temps s'expriment à l'aide de la probabilité de transition par unité de temps $\tilde{p}_{n \rightarrow m}$ d'un état électronique n vers un état m (et inversement ($m \rightarrow n$)) et de la fonction de Fermi-Dirac $f(E)$.

⁵Les phénomènes de localisation, dont nous discuterons plus loin, en sont un parfait exemple

⁶On applique en pratique des conditions aux limites périodiques

⁷Cette dérivation peut être trouvée également dans les références [7, 8, 9]

⁸Toutefois comme il est assez difficile de trouver une dérivation complète dans la littérature, l'annexe (A) reprend étape par étape la dérivation et fournit les explications à chaque point important.

$$P_{abs}^{n \rightarrow m} = [\hbar\omega f(E_n)(1 - f(E_m))] \tilde{p}_{n \rightarrow m} \quad (2.17)$$

$$P_{diss}^{m \rightarrow n} = [\hbar\omega f(E_m)(1 - f(E_n))] \tilde{p}_{m \rightarrow n} \quad (2.18)$$

Les probabilités de transition par unité de temps entre états sont données par la théorie des perturbations dépendantes du temps pris aux temps longs. Ces probabilités sont reliées au module au carré de la perturbation

$$\tilde{p}_{n \rightarrow m} = \frac{p_{n \rightarrow m}(t)}{t} = \frac{1}{\hbar^2 t} \left| \int_0^t dt' e^{i(E_m - E_n)t'/\hbar} \langle m | \delta \hat{H}(t') | n \rangle \right|^2 \quad (2.19)$$

où $\delta \hat{H}$ représente la perturbation dépendante du temps du Hamiltonien \hat{H} . Au premier ordre elle s'écrit comme le produit scalaire entre l'opérateur vitesse $\hat{\mathbf{V}}$ et le potentiel vecteur \mathbf{A}

$$\delta \hat{H}(t') = \mathbf{e} \hat{\mathbf{V}} \cdot \mathbf{A}(t') \quad (2.20)$$

$$\delta \hat{H}(t') = \mathbf{e} \hat{V}_x A_x(t') \quad (\text{en } 1D) \quad (2.21)$$

On remplace \mathbf{A} par son expression (Eq. 2.15), ce qui nous permet, après plusieurs étapes de calcul, d'obtenir la puissance totale absorbée par unité de temps (Eq. 2.16).

$$P_{tot\ abs} = \frac{\pi \hbar e^2 E_0^2}{2 \hbar \omega} \sum_{n,m} |\langle m | \hat{V}_x | n \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) [f(E_n) - f(E_m)] \quad (2.22)$$

Nous avons finalement la puissance totale absorbée par unité de temps et de volume $P = \frac{P_{tot\ abs}}{\Omega}$ (où Ω est le volume) qui se relie à la conductivité σ ,

$$P = \frac{P_{tot\ abs}}{\Omega} = \sigma \langle \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \rangle = \frac{\sigma E_0^2}{2} \quad (2.23)$$

Nous pouvons maintenant donner une première forme à la conductivité grâce à l'équation (2.23)⁹. Cette formulation est celle de la conductivité de Kubo-Greenwood

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \sum_{n,m} |\langle m | \hat{V}_x | n \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \frac{f(E_n) - f(E_m)}{\hbar\omega} \quad (2.24)$$

Puis en utilisant les propriétés de la fonction $\delta(x)$ et en réécrivant la somme sous forme de trace, on obtient une autre formulation pour σ

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \text{Tr} \left[\hat{V}_x^\dagger \delta(E - \hat{H}) \hat{V}_x \delta(E + \hbar\omega - \hat{H}) \right] \quad (2.25)$$

Cette forme où l'on a fait apparaître la trace sur un produit d'opérateur est la plus utilisée dans la littérature.

⁹dans cette équation on a remplacé $\langle \cos^2(\omega t) \rangle$ par sa valeur moyenne temporelle 1/2

On peut se rendre compte à ce stade que la principale difficulté consiste à évaluer numériquement et de manière efficace la trace dans l'équation (2.25). Nous présenterons les astuces et techniques permettant de calculer cette trace plus loin (section 2.6), pour le moment nous allons simplement réécrire le contenu de la trace pour faire apparaître d'abord, la fonction d'autocorrélation des vitesses ($C(E, t)$), puis ensuite une quantité qu'on utilisera régulièrement dans la suite : l'étalement quadratique moyen ($\Delta X^2(E, t)$). Pour ce faire, on utilise une nouvelle fois les propriétés de la fonction $\delta(x)$ et notamment sa transformée de Fourier

$$\delta(E + \hbar\omega - \hat{H}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E+\hbar\omega-\hat{H})t/\hbar} \quad (2.26)$$

qu'on utilise dans la trace (on désigne dans la suite la trace par l'objet \mathbb{A}_1)

$$\mathbb{A}_1 = \text{Tr} \left[\hat{V}_x^\dagger \delta(E - \hat{H}) \hat{V}_x \delta(E + \hbar\omega - \hat{H}) \right] \quad (2.27)$$

$$\mathbb{A}_1 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \text{Tr} \left[\hat{V}_x^\dagger \delta(E - \hat{H}) \hat{V}_x e^{i(E-\hat{H})t/\hbar} \right] \quad (2.28)$$

$$\mathbb{A}_1 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \text{Tr} \left[\hat{V}_x^\dagger \delta(E - \hat{H}) e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{V}_x e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right] \quad (2.29)$$

On identifie immédiatement l'opérateur vitesse en représentation d'Heisenberg $\hat{V}_x(t) = (e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{V}_x e^{-i\hat{H}t/\hbar})$ et donc

$$\mathbb{A}_1 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \text{Tr} \left[\hat{V}_x^\dagger(0) \delta(E - \hat{H}) \hat{V}_x(t) \right] \quad (2.30)$$

On utilise ensuite la définition de la valeur moyenne, pour une énergie E donnée, d'un opérateur quelconque \hat{Q} .

$$\langle \hat{Q} \rangle_E = \frac{\text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \hat{Q} \right]}{\text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \right]} \quad (2.31)$$

Remplaçons l'opérateur \hat{Q} par le produit $\hat{V}_x(t) \hat{V}_x^\dagger(0)$

$$\langle \hat{V}_x(t) \hat{V}_x^\dagger(0) \rangle_E = \frac{\text{Tr} \left[\hat{V}_x^\dagger(0) \delta(E - \hat{H}) \hat{V}_x(t) \right]}{\text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \right]} \quad (2.32)$$

et utilisons ce résultat pour réécrire \mathbb{A}_1

$$\mathbb{A}_1 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \right] \langle \hat{V}_x(t) \hat{V}_x^\dagger(0) \rangle_E \quad (2.33)$$

$$\mathbb{A}_1 = \frac{1}{2\pi\hbar} \text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \right] \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle \hat{V}_x(t) \hat{V}_x^\dagger(0) \rangle_E \quad (2.34)$$

$$\mathbb{A}_1 = \frac{1}{2\pi\hbar} \mathbb{A}_2 \mathbb{A}_3, \quad (2.35)$$

$$\text{avec } \mathbb{A}_2 = \text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \right], \quad \text{et } \mathbb{A}_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle \hat{V}_x(t) \hat{V}_x^\dagger(0) \rangle_E \quad (2.36)$$

Nous voyons apparaître deux quantités dont la première (\mathbb{A}_2) n'est autre que la densité d'états. Nous pouvons reformuler la deuxième quantité (\mathbb{A}_3) en utilisant la définition de la fonction d'autocorrélation des vitesses ¹⁰

$$C(E, t) = \langle \hat{V}_x(t) \hat{V}_x^\dagger(0) \rangle_E \quad (2.37)$$

on a alors

$$\mathbb{A}_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} C(E, t) \quad (2.38)$$

$$\mathbb{A}_3 = \int_{-\infty}^0 dt e^{i\omega t} C(E, t) + \int_0^{+\infty} dt e^{i\omega t} C(E, t) \quad (2.39)$$

$$\mathbb{A}_3 = \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega t} C(E, -t) + \int_0^{+\infty} dt e^{i\omega t} C(E, t) \quad (2.40)$$

en utilisant le fait que

$$C(E, -t) = \langle \hat{V}_x(-t) \hat{V}_x^\dagger(0) \rangle_E = \langle \hat{V}_x(0) \hat{V}_x^\dagger(t) \rangle_E = C^\dagger(E, t) \quad (2.41)$$

on obtient

$$\mathbb{A}_3 = \int_0^{+\infty} dt \left(e^{-i\omega t} C^\dagger(E, t) + e^{i\omega t} C(E, t) \right) \quad (2.42)$$

$$\mathbb{A}_3 = \int_0^{+\infty} dt 2\Re \left(e^{i\omega t} C(E, t) \right) \quad (2.43)$$

Pour finir, on peut montrer que la partie réelle de la fonction d'autocorrélation des vitesses est proportionnelle à la dérivée seconde de l'étalement quadratique moyen

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Delta X^2(E, t) = 2\Re C(E, t) \quad (2.44)$$

¹⁰plus de détails sont fournis dans l'annexe C

avec $\Delta X^2(E, t)$ défini par

$$\Delta X^2(E, t) = \langle |\hat{X}(t) - \hat{X}(0)|^2 \rangle_E \quad (2.45)$$

où $\hat{X}(t)$ est l'opérateur position en représentation de Heisenberg. On revient maintenant à l'expression de \mathbb{A}_1

$$\mathbb{A}_1 = \frac{1}{2\pi\hbar} \mathbb{A}_2 \int_0^{+\infty} dt \, 2\Re(e^{i\omega t} C(E, t)) \quad (2.46)$$

On peut remplacer maintenant \mathbb{A}_1 dans l'équation (2.25) et on obtient une nouvelle formulation de la conductivité de Kubo-Greenwood

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \frac{\text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]}{\Omega} \int_0^{+\infty} dt \, 2\Re(e^{i\omega t} C(E, t)) \quad (2.47)$$

On identifie dans cette dernière équation (2.47) la densité d'états par unité de volume $\rho(E) = \frac{\text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]}{\Omega}$ ¹¹. Nous avons ici la forme générale pour σ , mais nous allons réduire encore cette forme en prenant deux limites. La première limite est celle du champ électrique statique, nous prenons donc la limite $\omega \mapsto 0$

$$\sigma_{DC} = -\frac{e^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{\partial f(E)}{\partial E} \rho(E) \int_0^{+\infty} dt \, 2\Re(C(E, t)) \quad (2.48)$$

$$\sigma_{DC} = -\frac{e^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{\partial f(E)}{\partial E} \rho(E) \int_0^{+\infty} dt \, \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Delta X^2(E, t) \quad (2.49)$$

$$\sigma_{DC} = -\frac{e^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{\partial f(E)}{\partial E} \rho(E) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \Delta X^2(E, t) \quad (2.50)$$

La deuxième limite est la limite à température nulle ($T \mapsto 0$) qui entraîne $-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \mapsto \delta(E - E_F)$ où E_F est l'énergie de Fermi et donc

$$\sigma_{DC}^{\circ K}(E_F) = \frac{e^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \delta(E - E_F) \rho(E) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \Delta X^2(E, t) \quad (2.51)$$

$$\sigma_{DC}^{\circ K}(E_F) = \frac{e^2}{2} \rho(E_F) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \Delta X^2(E_F, t) \quad (2.52)$$

Cette dernière formulation sous entend que $\frac{\partial}{\partial t} \Delta X^2(E_F, t)$ atteint de façon asymptotique un régime régulier quand $t \mapsto \infty$. En d'autres termes il nous faut connaître la limite thermodynamique de la propagation d'un paquet d'ondes. Pour comprendre quelles sont les différentes limites possibles, nous allons étudier les différents régimes de transport.

¹¹Ici, la démonstration est faite pour le cas 1D (suivant \mathbf{u}_x); le volume $\Omega = L^d$ est donc tout simplement la longueur L du système.

2.3 Les régimes de transport

Il existe trois différents régimes de transport. Nous allons pour chacun d'entre eux présenter le comportement temporel de l'étalement quadratique moyen ($\Delta X^2(t)$) ainsi que celui du coefficient de diffusion $D_x(t)$ que nous définissons¹² par

$$D_x(t) = \frac{\Delta X^2(t)}{t} \quad (2.53)$$

2.3.1 Le régime balistique

Le régime (quasi)balistique correspond au régime de transport durant lequel les électrons ne subissent (quasiment) pas de collisions. Le comportement de $\Delta X^2(t)$ est dans ce cas quadratique

$$\Delta X^2(t) = v_x^2(0)t^2 \quad (2.54)$$

où $v_x(0)$ est la vitesse à l'instant $t = 0$. Le coefficient de diffusion est quant à lui linéaire en temps ($D_x(t) = v_x^2(0)t$). Des équations (2.52) et (2.54) on peut essayer d'en déduire la conductivité de Kubo en régime balistique

$$\sigma_{DC}^{0\circ K}(E)_{bal} = \frac{e^2}{2}\rho(E) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \Delta X^2(E, t) = e^2 \rho(E) \lim_{t \rightarrow \infty} v_x^2(0, E)t \quad (2.55)$$

$$\sigma_{DC}^{0\circ K}(E)_{bal} \mapsto \infty \quad (2.56)$$

On obtient une conductivité infinie, ce qui semble logique puisqu'il n'y a aucun obstacle au transport de charge. Dans ce régime, aucune observable du transport n'a réellement de sens physique hormis la vitesse des porteurs de charge, et la conductance pour le cas $1D$. En effet, les quantités telles que l, τ, μ , ou encore σ sont définies par le rythme des collisions qui sont absentes ici.

La conductance s'exprime en général à l'aide de la loi d'Ohm

$$G = \sigma L^{d-2} \quad (2.57)$$

où d est la dimension. Pour les systèmes $1D$ la conductance est donc donnée par $G = \frac{\sigma}{L}$. La quantification de la conductance pour les systèmes $1D$ en régime balistique est un résultat bien connu. En effet, la conductance idéale (balistique) possède dans ce cas une valeur finie et indépendante de la taille du système mais proportionnelle au nombre de canaux de conduction "ouvert" ou de façon équivalente, proportionnelle au nombre de niveaux électroniques disponibles à une énergie E donnée. En divisant la conductivité (Eq. 2.55) par une longueur L judicieusement choisie nous allons voir qu'on peut compenser la limite infinie de σ et ainsi trouver une valeur finie et indépendante du temps pour G , et qui est conforme à la quantification attendue.

¹²Cette définition n'est, en général, pas celle qu'on trouve dans la littérature mais les quantités qui en découlent, comme le libre parcours moyen par exemple, sont définies de manière cohérente avec cette définition

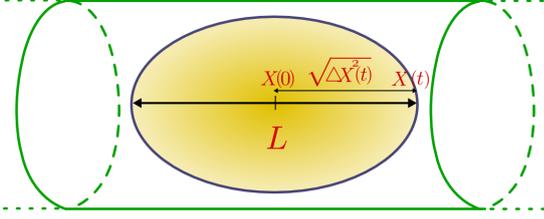


FIG. 2.1: Schéma de propagation balistique d'un paquet d'ondes dans une nanostructure 1D. Avec la méthode de Kubo-Greenwood la nanostructure est virtuellement infinie et il n'y a donc pas de contacts imposant une longueur au système. Toutefois la longueur caractéristique L qui semble la plus naturelle est celle définie par $L = 2\sqrt{\Delta X^2(t)} = 2v_x t$ comme indiqué sur le schéma.

Pour cela, on remplace la longueur L par $2v_x t$. En principe la longueur L est celle du dispositif de taille finie qui est contacté entre deux électrodes. Ici comme il n'y a pas de contacts à proprement parler on ne peut fixer la longueur. Toutefois il paraît satisfaisant d'utiliser $L = 2v_x t$ puisque cela correspond à la longueur imaginaire qu'aurait le dispositif dans le sens où la distance couverte par les électrons dans un laps de temps t est égale à $2\sqrt{\Delta X^2(t)} = 2v_x t$ (Fig. 2.1). On a alors pour la conductance :

$$G(E) = e^2 \rho_{1D}(E) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{v_x^2(E)t}{L} = e^2 \rho_{1D}(E) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{v_x^2(E)t}{2v_x(E)t} \quad (2.58)$$

$$G(E) = \frac{e^2}{2} \rho_{1D}(E) v_x(E) \quad (2.59)$$

$$\text{avec } \rho_{1D}(E) = \frac{2}{\pi \hbar v_x(E)}, \quad (2.60)$$

$$\text{ce qui donne } G = \frac{2e^2}{h} = G_0 \quad (2.61)$$

On retrouve bien $G = G_0$ (Eq. 2.61), G_0 étant le quantum de conductance, dans le cas 1D et pour une bande électronique¹³. Toutefois dans la loi d'Ohm, L est une constante indépendante du temps et de l'énergie. De plus il n'y a aucune justification mathématique pour la définition de L que nous avons prise; et quand on généralise cet exemple au cas multi-canaux (ou multi-bandes), on rencontre des problèmes liés à la composition des vitesses¹⁴. Le modèle de Kubo-Greenwood n'est en réalité pas adapté pour décrire la conductance en régime balistique; et donc à part la mesure de la vitesse des électrons, le modèle de Kubo-Greenwood n'apporte pas ici d'autres informations pertinentes. La méthode de Landauer, qui de part son formalisme intègre explicitement les contacts, est plus adéquate dans ce régime de transport.

Toutefois, la nature est souvent désordonnée et si le système est assez grand on observe presque toujours un régime de transport qui n'est plus balistique mais diffusif.

¹³dégénérescence de spin incluse

¹⁴La généralisation à plusieurs bande électronique souffre en effet d'un problème de composition des vitesses.

2.3.2 Le régime diffusif

Le régime diffusif est un régime stationnaire atteint après un certain laps de temps et où les électrons subissent des collisions. Le régime diffusif est précédé du régime quasi-ballistique où les électrons n'ont subi qu'encore peu de collisions. Lorsque le régime stationnaire est atteint on peut alors définir toutes les observables semi-classiques du transport. Ici le comportement de $\Delta X^2(t)$ tend vers un comportement linéaire. On peut montrer en utilisant la fonction d'autocorrélation des vitesses définie par l'ETB dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation¹⁵ que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta X^2(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} 2\tau v_x^2(0) [t - \tau] \longmapsto 2\tau v_x^2(0)t \quad (2.62)$$

De la même manière (avec Eq.2.53) on écrit¹⁶

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D_x(t) \longmapsto 2\tau v_x^2(0) \quad (2.63)$$

On peut maintenant écrire la conductivité de Kubo-Greenwood dans le cas du régime diffusif, que nous appellerons la conductivité semi-classique (σ_{sc})

$$\sigma_{sc}(E) = \sigma_{DC}^{\circ K}(E)_{diff} = \frac{e^2}{2} \rho(E) \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \Delta X^2(E, t) \quad (2.64)$$

$$\sigma_{sc}(E) = e^2 \rho(E) \tau(E) v_x^2(0, E) \quad (2.65)$$

$$\sigma_{sc}(E) = e^2 \rho(E) v_x(0, E) l(E) \quad (2.66)$$

On obtient cette fois, après avoir pris la limite thermodynamique, une valeur finie pour la conductivité où l'on a fait apparaître le libre parcours moyen $l(E)$. On remarque aussi que pour ce régime diffusif, $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \Delta X^2(E, t)$ s'identifie à $\lim_{t \rightarrow \infty} D_x(t)$ et on peut donc de façon équivalente écrire

$$\sigma_{sc}(E) = \frac{e^2}{2} \rho(E) \lim_{t \rightarrow \infty} D_x(E, t) = \frac{e^2}{2} \rho(E) D_x^{max}(E) \quad (2.67)$$

où D_x^{max} correspond à la valeur maximale atteinte par la diffusivité ($D_x^{max} = 2\tau v_x^2(0)$). Il nous reste, pour ce régime, à définir la mobilité (μ)

$$\mu(E) = \frac{\sigma_{sc}(E)}{n(E)\mathbf{e}} \quad (2.68)$$

$$\text{où } n(E) = \int dE \rho(E) \quad (2.69)$$

Il est instructif de montrer que pour un modèle simple d'électrons libres, on retrouve la formule de la mobilité de Drude $\mu = \frac{e\tau}{m}$ avec m la masse des particules. Pour ce faire on écrit la relation de dispersion d'électrons homogènes $E(k) = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$ ainsi que la vitesse

¹⁵On peut montrer que $\langle v_x(0)v_x(t) \rangle = v_x^2(0)e^{-t/\tau}$. Voir annexe (C)

¹⁶Ces résultats ne sont valables en principe que pour une seule bande électronique.

correspondante $v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m}$. Nous prenons l'exemple de systèmes 1D, mais cette dérivation est valable quelque soit la dimension. On utilise donc la densité d'états $\rho_{1D}(E)$ ainsi que la densité de porteurs $n_{1D}(E)$

$$\rho_{1D}(E) = \frac{2}{\pi\hbar} \left(\frac{m}{2E} \right)^{1/2} \quad (2.70)$$

$$n_{1D}(E) = \frac{2}{\pi\hbar} (2mE)^{1/2} \quad (2.71)$$

$$\frac{\rho_{1D}(E)}{n_{1D}(E)} = \frac{1}{2E} \quad (2.72)$$

Pour finir on utilise les équations (2.68) et (2.65) pour écrire la mobilité d'un gaz d'électrons homogènes

$$\mu(E) = \frac{e^2 \rho_{1D}(E) \tau(E) v^2(E)}{n_{1D}(E) e} = \frac{e \tau(E) v^2(E)}{2E} \quad (2.73)$$

$$\mu(E) = \frac{e \tau(E) \hbar^2 k^2}{2 \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) m^2} = \frac{e \tau(E)}{m} \quad (2.74)$$

2.3.3 Le régime de localisation

Le régime de localisation est un régime de transport purement quantique et ne peut donc s'obtenir qu'avec des modèles prenant explicitement en compte la nature ondulatoire des électrons. Ce sont les interférences quantiques entre les différents chemins de diffusion de l'électron qui sont à l'origine des effets de localisation. Ces interférences peuvent être constructives ou destructives donnant lieu à des corrections positives ou négatives de la conductivité semi-classique (σ_{sc}). On parle alors de phénomène de localisation ou d'antilocalisation selon le cas. Ces corrections, au premier ordre, peuvent être obtenues par l'analyse diagrammatique des processus de diffusion multiple [10]. Le *coopéron* par exemple, est une classe de diagramme décrivant des trajectoires fermées, autrement dit des boucles de rétrodiffusion, qui dans le cas d'une propagation cohérente, contribue à doubler la probabilité de retour à l'origine des électrons. Le coopéron est à la base de ce qu'on appelle les corrections de localisation faible. La localisation forte, est quand à elle obtenue en prenant la limite thermodynamique ($\Omega \mapsto \infty, t \mapsto \infty$). En prenant cette limite, les corrections peuvent devenir progressivement de l'ordre de grandeur de la conductivité semi-classique et celle-ci tend alors vers 0. La longueur caractéristique associée à ce phénomène est la longueur de localisation (ξ). Elle définit l'échelle de longueur nécessaire pour établir le régime de localisation forte. Cette quantité est en général définie par l'étude de la décroissance de la conductance (G) en fonction de la longueur du système. On trouve plusieurs définition de ξ dans la littérature. On choisit celle définie dans l'article de revue de Beenakker [11]

$$\langle \ln (g(E, L)) \rangle = \frac{-2L}{\xi(E)}, \quad (2.75)$$

$$\text{où } g(E, L) = \frac{G(E, L)}{G_0} \quad (2.76)$$

g est la conductance normalisée au quantum de conductance $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ et $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne statistique sur différentes réalisations du désordre. Malheureusement, nous avons vu à la section (2.3.1) que la conductance est une observable qui n'est pas correctement (rigoureusement) décrite¹⁷ par le modèle de Kubo-Greenwood. Le problème survient au niveau de la limite thermodynamique ainsi qu'au niveau de l'évaluation de la vitesse moyenne. Un calcul correct de la conductance nécessite l'introduction de contacts qui définissent clairement la taille finie (L) du système nécessaire à l'extraction de ξ . La méthode de Landauer-Büttiker au contraire, se prête bien au calcul de la conductance et donc de la longueur de localisation. Nous présenterons au chapitre 3 des résultats concernant ξ ainsi que la relation de Thouless pour les systèmes $1D$ qui tend à relier ξ avec le libre parcours moyen l . Pour le cas des systèmes $2D$, nous verrons au chapitre 5 qu'il est possible d'extraire ξ avec la méthode de Kubo-Greenwood, puisqu'il y a dans ce cas équivalence entre σ et G ¹⁸. La dimensionalité joue un rôle primordiale dans ce régime dit de localisation, nous allons voir cela plus en détails dans la section suivante.

2.4 Effets de la dimensionalité

Nous allons présenter ici quelques aspects du transport qui dépendent fortement de la dimensionalité du système afin de montrer son importance. Les principales différences entre système $3D$, $2D$, $1D$ se manifestent surtout au niveau du régime de localisation¹⁹, c'est à dire sur la capacité que possède un système à localiser les électrons (autrement dit à rendre le système isolant).

2.4.1 Transition métal isolant

Dans les matériaux $3D$ désordonnés, il a été montré expérimentalement qu'il est possible de trouver deux phases différentes en fonction de l'énergie des électrons [12]. La première est métallique tandis que la seconde phase est isolante (non conductrice) [13]. En fait on considère ici que la phase isolante correspond à une zone d'énergie où les électrons sont localisés²⁰. La transition entre ces deux phases peut en principe se produire de deux façons : soit elle est continue [14], soit elle est discontinue [15, 16], auquel cas elle fait intervenir un minimum de conductivité (σ_{sc}^{min})(Fig. 2.2).

On peut dans le cas de la transition discontinue, utiliser un argument dû à Mott et qui permet d'obtenir une valeur approximative de σ_{sc}^{min} . D'un autre côté, la théorie de la loi d'échelle basée uniquement sur des arguments de dimensionalité montre que la transition est nécessairement continue, écartant la notion de valeur minimum de conductivité. L'existence de cette valeur a été un sujet controversé dans la description de la transition métal isolant.

¹⁷du moins en $1D$

¹⁸En effet on a vu que $G = \sigma L^{d-2}$ ce qui en dimension $d = 2$ donne $G = \sigma$

¹⁹Les différences s'observent également au niveau du régime balistique.

²⁰Ce qui ne correspond pas à la transition métal isolant observée par l'apparition d'un vrai fossé électronique (absence d'états électroniques).

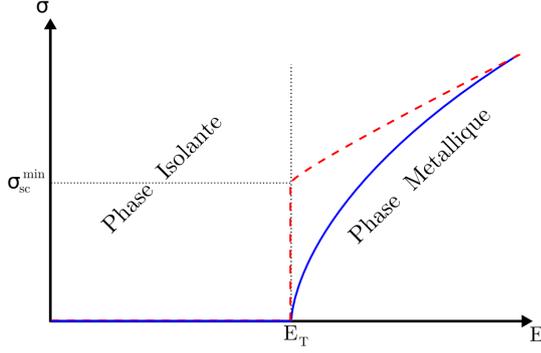


FIG. 2.2: Schéma de la transition métal-insulante. Deux scénarios sont représentés : la transition continue (ligne pleine bleue) et la transition discontinue (ligne pointillée rouge) qui fait intervenir une valeur minimale de la conductivité σ_{sc}^{min} . La transition s'effectue à l'énergie E_T .

2.4.2 Minimum de conductivité

En utilisant un argument assez simple on peut trouver aisément une approximation pour la valeur de σ_{sc}^{min} . Cet argument consiste à dire qu'il y a dans le système une longueur caractéristique (a), souvent associée à la distance inter-atomique, qui impose une limite inférieure au libre parcours moyen. En se plaçant aux limites de la théorie de faible diffusion $k_F l \sim \frac{1}{a} \times a \sim 1$, on obtient la valeur minimale de la conductivité semi-classique. Pour commencer nous rappelons les densités d'états (ρ) et densités de porteurs de charge (n) de système de fermions libres ($E = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$) dans les cas $3D$, $2D$, et $1D$.

$$\rho_{1D} = \frac{2}{\pi \hbar v_F} ; \quad \rho_{2D} = \frac{m}{\pi \hbar^2} ; \quad \rho_{3D} = \frac{m^2}{\pi^2 \hbar^3} v_F \quad (2.77)$$

$$\text{avec } v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{l}{\tau} \quad (2.78)$$

$$\rho_{1D} = \frac{2}{\pi \hbar v_F} ; \quad \rho_{2D} = \frac{k_F}{\pi \hbar v_F} ; \quad \rho_{3D} = \frac{k_F^2}{\pi^2 \hbar v_F} \quad (2.79)$$

On applique d'abord cet argument de Mott au cas $3D$ ²¹

$$\sigma_{sc \ 3D}^{min} = \lim_{k_F \rightarrow \frac{1}{a}; l \rightarrow a} \sigma_{sc \ 3D} = \lim_{k_F \rightarrow \frac{1}{a}; l \rightarrow a} \frac{1}{3} e^2 \rho_{3D} \tau v_F^2 \quad (2.80)$$

$$\sigma_{sc \ 3D}^{min} = \lim_{k_F \rightarrow \frac{1}{a}; l \rightarrow a} \frac{e^2}{3\pi^2 \hbar} k_F^2 l \simeq \frac{e^2}{3\pi^2 \hbar} \frac{1}{a} = \frac{G_0}{3\pi a} \quad (2.81)$$

On peut faire le même exercice en $2D$ et $1D$, on obtient alors

$$\sigma_{sc \ 2D}^{min} \simeq \frac{G_0}{2}, \quad \text{et} \quad \sigma_{sc \ 1D}^{min} \simeq 2G_0 a \quad (2.82)$$

On remarque que $\sigma_{sc \ 2D}^{min}$ ne dépend pas du paramètre a qui est relié au système ; ce qui donne à la valeur $\sigma_{sc \ 2D}^{min}$ un caractère universel c'est à dire identique quel que soit le système

²¹Il faut faire attention de prendre la bonne définition de $\sigma_{sc, d}$ qui dépend de la dimension d . Voir glossaire (Tab. 2.2)

2D. Toutefois cet argument simple ne prend pas en compte le details des interférences quantiques et se borne à prendre une limite finie à la description semi-classique. Dans le cadre de la théorie de la loi d'échelle, cette transition n'est pas discontinue et dans la limite de température nulle l'existence même d'une transition est posée pour les systèmes 1D et 2D.

2.4.3 Théorie de la loi d'échelle

Dans le cadre de la théorie de la loi d'échelle on cherche à décrire comment les fonctions d'ondes passent d'un caractère étendu à un caractère localisé en regardant ce qui se passe à la limite thermodynamique ($\Omega = L^d \mapsto \infty$) en présence d'un désordre. Pour se faire, on définit un hypercube de taille finie L^d et on regarde le ratio $\frac{\Delta E}{\delta W}$, où ΔE correspond à la largeur de bande et où δW correspond à l'écart entre les niveaux. En construisant un nouvel hypercube deux fois plus grand $(2L)^d$ on peut déduire le ratio $(\frac{\Delta E}{\delta W})_{2L}$ de ce dernier en fonction du ratio du précédent cube $(\frac{\Delta E}{\delta W})_L$. En itérant ce procédé on tend vers la limite thermodynamique. Thouless argumenta que ce ratio était directement relié à la conductance adimensionnée ($g = \frac{G}{G_0}$). Le comportement de g en fonction de la longueur suit donc le comportement de $\frac{\Delta E}{\delta W}$. Pour des régimes purement diffusif ($L \gg l$), on applique la loi d'Ohm et on trouve

$$g_d(L) = \frac{G_d(L)}{G_0} = \frac{\sigma_{sc,d} L^{d-2}}{G_0} \quad (2.83)$$

Nous avons vu que $\sigma_{sc,d}$ est une quantité intrinsèque du matériau qui est définie par la saturation de la diffusivité dans le régime diffusif et qu'elle ne dépend donc pas de la longueur. On a donc, en régime diffusif, la dépendance de $g_d(L)$ qui est définie par

$$g_d(L) \propto AL^{d-2}, \quad (\text{où } A = \frac{\sigma_{sc,d}}{G_0}). \quad (2.84)$$

Contrairement au régime de localisation où l'on a

$$g_d(L) \propto \exp\left(-\frac{L}{\xi}\right) \quad (\forall d) \quad (2.85)$$

La théorie de la loi d'échelle soutient, pour le cas 3D, un passage continue entre les phase isolante et métallique (Fig. 2.2), et l'absence de transition pour les cas 2D et 1D. Dans ces deux derniers cas cela signifie que, quelle que soit l'énergie E , tous les états électroniques sont localisés dans la limite thermodynamique. Dans le cas 3D en revanche, il y a la possibilité d'observer l'existence de fonctions d'ondes étendues ou localisées, séparées par l'énergie de transition E_T .

2.5 Méthode des liaisons fortes

Après avoir discuté longuement des différents modèles et aspects du transport électronique, nous allons maintenant nous intéresser aux méthodes et aux techniques numériques qui ont permis l'implémentation du modèle de transport de Kubo-Greenwood dans une

approche en espace réel. Nous commencerons ici avec une section décrivant la méthode des liaisons fortes, puis nous poursuivrons dans la prochaine section avec les méthodes de récursion.

Les liaisons fortes constituent une méthode efficace pour décrire au niveau atomique le Hamiltonien d'un système pouvant contenir quelques millions d'atomes. Au départ, cette méthode fut principalement dédiée aux matériaux massifs (et cristallins); mais nous verrons que cette méthode peut s'appliquer également aux nanostructures.

Nous démarrerons cette section avec une description très générale de la méthode des liaisons fortes puis nous montrerons quelques résultats justifiant sa transférabilité vers les nanostructures.

2.5.1 Modèles et paramètres de liaisons fortes

Il existe une littérature abondante sur la méthode ainsi que sur les différents modèles de liaisons fortes [17,18,19,20], l'objectif ici n'est donc pas de décrire en détails cette méthode mais plutôt d'en donner les notions de base nécessaires à la compréhension du manuscrit ainsi que de ses résultats. La méthode des liaisons fortes consiste à exprimer les fonctions d'ondes du système comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques [21,22].

$$|\psi_n\rangle = \sum_{j,\beta} C_{j\beta}^m |\varphi_{j\beta}\rangle \quad (2.86)$$

où les indices j et β repèrent respectivement les positions atomiques et les différentes orbitales de chaque atome. Par exemple, pour un système de N atomes décrit à l'aide des orbitales s et p on a $j \in [1 : N]$ et $\beta \in [s, p_x, p_y, p_z]$. Les fonctions d'ondes $|\varphi_{j\beta}\rangle$ sont les orbitales atomiques et constituent une base pour décrire le Hamiltonien. Les coefficients $C_{j\beta}^m$ sont les poids associés à chaque orbitale servant à décrire la fonction propre $|\psi_n\rangle$.

On cherche à résoudre l'équation de Shrödinger

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (2.87)$$

$$\sum_{j,\beta} \hat{H} C_{j\beta}^m |\varphi_{j\beta}\rangle = E_n \sum_{j,\beta} C_{j\beta}^m |\varphi_{j\beta}\rangle \quad (2.88)$$

$$\sum_{j,\beta} C_{j\beta}^m \langle \varphi_{i\alpha} | \hat{H} | \varphi_{j\beta} \rangle = E_n \sum_{j,\beta} C_{j\beta}^m \langle \varphi_{i\alpha} | \varphi_{j\beta} \rangle \quad (2.89)$$

On effectue ici une contraction d'indice pour alléger la notation

$$(j, \beta) \longmapsto J \quad (2.90)$$

$$(i, \alpha) \longmapsto I \quad (2.91)$$

$$\sum_J C_J^m \langle \varphi_I | \hat{H} | \varphi_J \rangle = E_n \sum_J C_J^m \langle \varphi_I | \varphi_J \rangle \quad (2.92)$$

$$\sum_J C_J^m H_{IJ} = E_n \sum_J C_J^m S_{IJ} \quad (2.93)$$

où H_{IJ} est la représentation matricielle de l'opérateur \hat{H} dans la base des orbitales $|\varphi_J\rangle$ et où S_{IJ} est la matrice de recouvrement. L'équation (Eq. 2.93) est valable quel que soit I , on obtient donc un système de M équations²² qui se met sous la forme séculaire

$$\det [H - ES] = 0 \quad (2.94)$$

En principe il est toujours possible de construire une base d'orbitales orthonormées (auquel cas S est égale à la matrice identité I_d). Mais cette base dépend alors du problème posé, notamment en ce qui concerne les surfaces du système. Toutefois, l'approximation $S = I_d$ avec un jeu d'orbitales fixes (c'est à dire les orbitales orthonormées du matériau massif) influence peu la transférabilité des paramètres de liaisons fortes aux nanostructures. Les éléments de matrice H_{IJ} , décroissent rapidement avec la distance entre les atomes I et J (qu'on note $(R_I - R_J)$). Pour le Hamiltonien cette décroissance rapide se traduit par une approximation sur la portée du modèle qu'on limite aux 1^{er}, 2^{ème} ou 3^{ème} voisins.

Une autre approximation se fait couramment au niveau de la description du terme H_{IJ} . Le Hamiltonien est celui d'un électron se déplaçant dans un potentiel créé par le réseau cristallin,

$$\hat{H} = E_c + E_p = \frac{-\hbar^2 \Delta}{2m} + \sum_L V_L(r - R_L) \quad (2.95)$$

où E_c et E_p désignent respectivement l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, et où $V_L(r - R_L)$ est le potentiel créé par un atome à la position R_L et ressenti par un électron se trouvant en r .

$$H_{IJ} = \langle \varphi_I | \frac{-\hbar^2 \Delta}{2m} | \varphi_J \rangle + \sum_L \langle \varphi_I | V_L(r - R_L) | \varphi_J \rangle \quad (2.96)$$

$$H_{IJ} = E_c S_{IJ} + \sum_L V_{IJ}^L \quad (2.97)$$

où V_{IJ}^L représente une intégrale (dite) à trois centres (I, J, L) . L'approximation ici consiste à négliger les termes faisant intervenir 3 centres différents et ne conserver que les intégrales à deux centres ($L = I$ ou $L = J$).

$$H_{IJ} \ (I \neq J) = E_c S_{IJ} + V_{IJ}^I + V_{IJ}^J \quad (2.98)$$

$$H_{II} = E_c + V_{II}^I \quad (2.99)$$

$$(2.100)$$

Pour définir un modèle de liaisons fortes on utilise les quatres approximations que nous venons de voir, à savoir

- nombre d'orbitales ($s, sp^3, sp^3 s^*, sp^3 d^5, sp^3 d^5 s^*, \dots$)
- nombre de voisins (1^{er}, 2^{ème} ou 3^{ème})

²² $M = \text{nombre d'atomes} \times \text{nombre d'orbitales}$

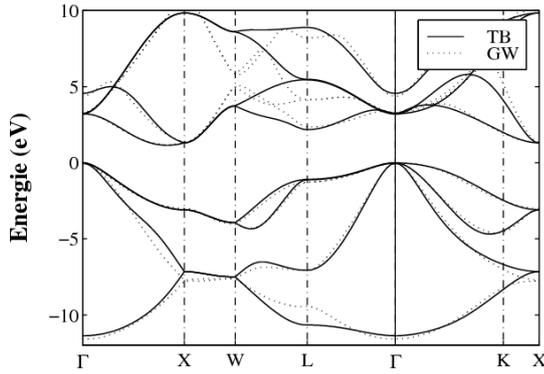


FIG. 2.3: Structure de bandes du silicium massif obtenu par un calcul *ab initio* (GW) et celle reproduite avec la méthode des liaisons fortes (TB) par l'ajustement des paramètres de liaisons fortes.

- nombre de centres (2 ou 3 centres)
- orthogonalité de la base (orthogonale ($S = I_d$), ou non orthogonale)

Pour l'étude du transport dans les nanofils de silicium, nous avons utilisé un modèle de liaisons fortes sp^3 3^{ème} voisins 3 centres et orthogonal [18]. Pour l'étude du transport dans le graphène nous avons utilisé un modèle de type s 1^{er} voisins 2 centres orthogonal²³.

2.5.2 Transférabilité vers les nanostructures

Les éléments de matrice H_{IJ} vus au paragraphe précédent sont obtenus à partir de plusieurs paramètres ajustés afin de reproduire la structure électronique du matériau massif²⁴ (Fig. 2.3). Le problème qui peut se poser quand on utilise ces paramètres pour une nanostructure, est lié à ce qui se passe à la surface. En effet, les atomes en surface n'ont pas tous leurs voisins et présentent donc des liaisons pendantes. Ces dernières sont alors saturées par des atomes d'hydrogène et les liaisons ainsi formées sont décrites par des paramètres de liaisons de type $H - atome$. Toutefois on ne modifie pas pour autant la description des autres liaisons de ces atomes, décrites elles par les paramètres de type $atome - atome$ ²⁵. Pour de grandes nanostructures, cette approximation est largement suffisante car l'impact de la surface sur la structure électronique est faible. Mais pour de très petites nanostructures il faut s'assurer que l'on peut encore utiliser les paramètres du matériau massif. Nous avons donc comparé les résultats obtenus en liaisons fortes avec ceux obtenus par calculs *ab initio* [23].

Sur la figure (2.4), on compare les effets de confinement quantique sur la bande interdite de nanofils de silicium orientés [100] et [110]. On s'attend à un élargissement progressif de la bande interdite lorsqu'on diminue le rayon du nanofil. Les résultats de calculs *ab initio* en LDA²⁶ correspondent aux résultats en liaisons fortes même pour des rayons aussi petits que $R = 0.5$ nm.

²³L'orbitale de type s est en fait pour le cas du graphène l'orbitale p_z qui décrit les liaisons $\pi - \pi^*$ du système.

²⁴En général on ajuste les paramètres de liaisons fortes soit sur des résultats expérimentaux, soit sur des résultats *ab initio*.

²⁵Voire éventuellement par des paramètres de type $atome1 - atome2$ si il y a plusieurs sorte d'atomes dans la structure.

²⁶corrigé de l'erreur de gap de $\sim 0.6eV$

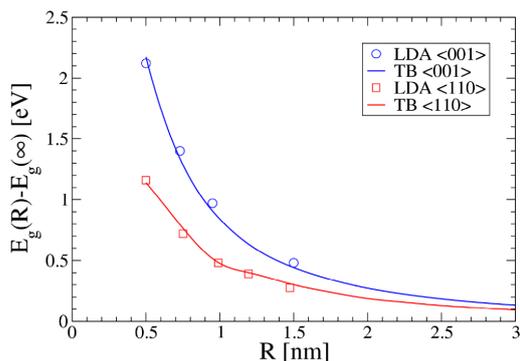


FIG. 2.4: Elargissement de la bande interdite par rapport au matériau massif en fonction du rayon du nanofil de silicium. On constate une bonne adéquation, même pour de petits rayons, entre calculs *ab initio* en LDA (symboles) et calculs en liaisons fortes (lignes pleines) [23].

2.6 Méthodes de récursion

Le but de cette section est de présenter les principales techniques numériques à la base du code de transport électronique.

Nous avons vu au paragraphe (2.2.3) que le formalisme de Kubo-Greenwood implique essentiellement le calcul de deux traces. Nous verrons ici comment on peut les calculer efficacement. Nous étudierons tout d'abord la méthode de récursion de Lanczos ainsi que l'astuce de phase aléatoire, puis nous introduirons la méthode KPM²⁷, et ensuite une méthode hybride qui permet de bénéficier des avantages des deux méthodes précédentes. Pour finir nous nous intéresserons à la méthode de calcul de propagation de paquets d'ondes.

2.6.1 Méthode de Lanczos

La méthode de récursion de Lanczos vise à exprimer le Hamiltonien liaisons fortes (celui donné dans la base des orbitales atomiques), qui peut contenir plusieurs millions d'éléments de matrice, en un Hamiltonien approché, plus petit et tridiagonal [24]. On appellera cette nouvelle base, la base de Lanczos²⁸. Cette dernière est construite par récursion et de manière à être orthogonale. Dans cette base, où \hat{H} est tridiagonal, l'expression de l'opérateur $\delta(E - \hat{H})$ trouve une forme mathématique que l'on peut résoudre numériquement et de façon peu coûteuse²⁹. Ceci constitue la première astuce numérique qui nous évite d'avoir à inverser la matrice \hat{H} en liaisons fortes.

La seconde astuce consiste à remplacer la trace qui est une somme sur toutes les orbitales du système par une somme réduite à quelques états de phase aléatoire (N_{RP})³⁰.

$$\text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \right] = \sum_{J=1}^M \langle \varphi_J | \delta(E - \hat{H}) | \varphi_J \rangle = \frac{M}{N_{RP}} \times \sum_{i=1}^{N_{RP}} \langle \varphi_{RP}^i | \delta(E - \hat{H}) | \varphi_{RP}^i \rangle \quad (2.101)$$

²⁷KPM : Kernel Polynomial Method

²⁸En toute rigueur on devrait nommée la base de Lanczos, espace de Krylov. Mais pour des raisons de simplicité on garde l'appellation base de Lanczos

²⁹Voir annexe (B) pour une étude détaillée.

³⁰ RP : random phase

où M est la dimension de \hat{H} dans la base des liaisons fortes, et $|\varphi_{RP}^i\rangle$ un état de phase aléatoire défini par

$$|\varphi_{RP}\rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{J=1}^M e^{i2\pi\theta_J} |\varphi_J\rangle \quad (2.102)$$

où θ_J est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Cet état $|\varphi_{RP}\rangle$ possède donc une composante aléatoire sur chaque orbitale. Cette astuce permet de gagner énormément de temps puisqu'en général il suffit, pour obtenir un résultat convergé, de moyenner sur une dizaine d'états de phase aléatoire en comparaison à une somme sur M orbitales (M pouvant être égal à quelque millions)

Nous revenons maintenant à la méthode de Lanczos qui est une méthode bien connue dans la littérature. Cette méthode date de 1950 [25] et a surtout été utilisée pour trouver les états propres d'un système. Notre objectif n'est pas tout à fait le même puisqu'ici nous souhaitons uniquement extraire la densité d'états.

Brièvement, voici comment on procède pour la récursion,

- Le premier pas est différent des autres ; on démarre avec l'état de phase aléatoire qu'on note $|\psi_1\rangle = |\varphi_{RP}\rangle$

$$a_1 = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle \quad (2.103)$$

$$|\tilde{\psi}_2\rangle = \hat{H}|\psi_1\rangle - a_1|\psi_1\rangle \quad (2.104)$$

$$b_1 = \|\tilde{\psi}_2\| = \sqrt{\langle \tilde{\psi}_2 | \tilde{\psi}_2 \rangle} \quad (2.105)$$

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{b_1} |\tilde{\psi}_2\rangle \quad (2.106)$$

- les pas suivants ($\forall n \geq 2$) sont identiques à ce qui suit

$$a_n = \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle \quad (2.107)$$

$$|\tilde{\psi}_{n+1}\rangle = \hat{H}|\psi_n\rangle - a_n|\psi_n\rangle - b_{n-1}|\psi_{n-1}\rangle \quad (2.108)$$

$$b_n = \sqrt{\langle \tilde{\psi}_{n+1} | \tilde{\psi}_{n+1} \rangle} \quad (2.109)$$

$$|\psi_{n+1}\rangle = \frac{1}{b_n} |\tilde{\psi}_{n+1}\rangle \quad (2.110)$$

Les coefficients a_n et b_n se nomment “coefficients de récursion” et correspondent respectivement aux éléments diagonaux et non-diagonaux de la représentation matricielle de \hat{H} dans la base de Lanczos (qu'on note $\tilde{\hat{H}}$).

$$\tilde{\hat{H}} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & & & \\ b_1 & a_2 & b_2 & & \\ & b_2 & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & b_N \\ & & & b_N & a_N \end{pmatrix} \quad (2.111)$$

On peut montrer avec l'algèbre linéaire que

$$\langle \varphi_{RP} | \delta(E - \hat{H}) | \varphi_{RP} \rangle = \langle \psi_1 | \delta(E - \tilde{H}) | \psi_1 \rangle \quad (2.112)$$

$$= \lim_{\eta \rightarrow 0} -\frac{1}{\pi} \Im_m \left(\langle \psi_1 | \frac{1}{E + i\eta - \tilde{H}} | \psi_1 \rangle \right) \quad (2.113)$$

$$\langle \psi_1 | \frac{1}{E + i\eta - \tilde{H}} | \psi_1 \rangle = \frac{1}{E + i\eta - a_1 - \frac{b_1^2}{E + i\eta - a_2 - \frac{b_2^2}{E + i\eta - a_3 - \frac{b_3^2}{\ddots}}}} \quad (2.114)$$

On appelle fraction continue l'équation (Eq. 2.114). La fraction continue possède en principe un nombre infini "d'étages" mais comme en pratique l'on s'arrête à un nombre fini (N)³¹ d'étages de récursion, il faut tronquer la fraction continue en utilisant une terminaison.

$$\begin{aligned} & \langle \psi_1 | \frac{1}{E + i\eta - \tilde{H}} | \psi_1 \rangle \quad (2.115) \\ &= \frac{1}{E + i\eta - a_1 - \frac{b_1^2}{\dots \dots \dots \frac{b_{N-1}^2}{E + i\eta - a_{N-1} - \frac{b_N^2}{E + i\eta - a_N - b_N^2 \times \text{Term}}}}} \end{aligned}$$

Il existe différentes terminaisons plus ou moins adéquates selon la nature du système [26, 27, 28]. Par exemple, la présence d'une bande interdite et d'une grande quantité de bande électronique peut compliquer énormément le problème³².

La densité d'états ($\delta(E - \hat{H})$) ainsi calculée, bien qu'obtenue rapidement à l'aide de cette méthode de récursion efficace, souffre néanmoins de plusieurs imperfections. Notamment la méthode de récursion de Lanczos souffre d'un mauvais contrôle de la précision ainsi que d'une perte de l'orthogonalité de la base. De plus, la fonction de base utilisée pour évaluer $\delta(E - \hat{H})$ est une lorentzienne $\frac{1}{E + i\eta - \tilde{H}}$, qui semble mal adaptée aux systèmes 1D pour lesquels la densité d'états présente de nombreuses singularités de Van Hove, dont la résolution en énergie à sa base va être affectée par la queue lorentzienne (voir figure 2.5). C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à une autre méthode qui ne souffre pas de ces problèmes de stabilité numérique et qui offre d'autres fonctions de base pour résoudre $\delta(E - \hat{H})$; il s'agit de la méthode KPM.

³¹ $N \sim 1000$

³²voir annexe (B) pour un approfondissement du problème des terminaisons.

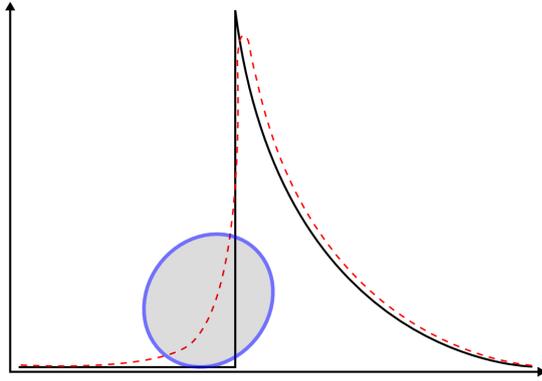


FIG. 2.5: Problème de résolution numérique sur une singularité de Van Hove typique des systèmes 1D. En utilisant une base de fonctions lorentziennes (ligne pointillée rouge) on peine à reproduire la singularité de Van Hove idéale (ligne pleine noire) à sa base où on observe une queue lorentzienne (zone encadrée) qui dégrade la résolution.

2.6.2 Méthode KPM

La méthode KPM³³ [29] est une méthode alternative à la méthode de Lanczos. Elle est basée sur le développement en série de polynômes de Chebyshev. Au lieu de construire une base tridiagonale pour le Hamiltonien on cherche à calculer des moments μ_n qui sont directement reliés à la densité d'états ($\mu_n \propto \int \rho(E) E^n dE$). Cette dernière se reconstruit donc à l'aide de ces moments μ_n et d'un noyau ("kernel") qui utilise une certaine classe de fonctions. L'avantage ici, est qu'il existe plusieurs types de kernels, avec en outre des fonctions de base de types gaussiennes plus adaptées que les lorentziennes pour décrire finement les singularités de Van Hove. De plus, la base $|\psi_n\rangle$ construite lors du processus de récursion de KPM, n'a *a priori* pas besoin d'être orthogonale et donc ne souffre pas des mêmes problèmes que la méthode de Lanczos. Nous donnons brièvement, le schéma de récursion de la méthode KPM qui permet d'obtenir les moments μ_n .

- On crée d'abord un Hamiltonien renormalisé

$$\tilde{H} = \frac{H - a}{2b} \quad (2.116)$$

où a est le centre du spectre,

et $2b$ la demi largeur du spectre

- ensuite on applique le premier pas de récursion

$$|\psi_2\rangle = \tilde{H}|\psi_1\rangle \quad (2.117)$$

$$\mu_1 = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \quad (2.118)$$

$$\mu_2 = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle \quad (2.119)$$

$$(2.120)$$

³³KPM : Kernel Polynomial Method

– puis les pas suivants

$$|\psi_3\rangle = 2\tilde{H}|\psi_2\rangle - |\psi_1\rangle \quad (2.121)$$

$$\mu_3 = 2\langle\psi_2|\psi_2\rangle - \mu_1 \quad (2.122)$$

$$\mu_4 = 2\langle\psi_3|\psi_2\rangle - \mu_2 \quad (2.123)$$

$$|\psi_{n+1}\rangle = 2\tilde{H}|\psi_n\rangle - |\psi_{n-1}\rangle \quad (2.124)$$

$$\mu_{2n-1} = 2\langle\psi_n|\psi_n\rangle - \mu_1 \quad (2.125)$$

$$\mu_{2n} = 2\langle\psi_{n+1}|\psi_n\rangle - \mu_2 \quad (2.126)$$

Pour finir, la résolution numérique est bien contrôlée dans cette méthode KPM. Elle est directement proportionnelle à $\frac{1}{N}$ où N est le nombre de pas de récursion effectué, et elle est uniforme sur tout le spectre. Du côté de la méthode de Lanczos, la résolution numérique est moins bien contrôlée, mais la convergence est plus rapide en bord de bande interdite³⁴ qu'en milieu de spectre. Ce qui fait que malgré le bon contrôle des erreurs numériques de la méthode KPM, le nombre d'étages de récursion nécessaire pour obtenir une même résolution en bord de bande interdite, est souvent plus petit, et donc moins coûteux, avec la méthode de Lanczos.

Toutefois la reconstruction de la densité d'états avec un kernel de fonctions gaussiennes reste très intéressant. C'est pourquoi nous avons décidé de créer une méthode hybride.

2.6.3 Méthode hybride

L'idée d'une méthode hybride Lanczos-KPM, est de profiter de la vitesse de convergence en bord de bande interdite de la méthode de Lanczos, ainsi que de l'utilisation du kernel de gaussiennes de la méthode KPM. Le principe est le suivant ; On commence par effectuer la récursion de Lanczos en calculant les coefficients a_n, b_n qui nous permettent d'écrire le Hamiltonien \hat{H} sous une forme tridiagonale. Ensuite, au lieu d'utiliser la fraction continue, on applique la méthode KPM sur cet Hamiltonien tridiagonal. Ceci est peu coûteux puisque cet Hamiltonien possède une dimension réduite (de l'ordre de grandeur de 1000) par rapport au Hamiltonien liaisons fortes. On a constaté qu'on pouvait ainsi améliorer la description des singularités de Van Hove pour un coût numérique supplémentaire dérisoire (voir figure 2.6).

La dernière astuce, qui ne sera pas détaillée ici³⁵, consiste à obtenir un grand nombre de coefficients de récursion a_n, b_n à moindre coût. Pour cela on utilise une procédure d'ajustement sur les derniers coefficients. Par exemple on interpole les 500 derniers coefficients, et on en déduit les 4000 suivants. De cette façon on obtient facilement plusieurs milliers de coefficients supplémentaires qui permettent de compléter la description de \hat{H} dans la base de Lanczos et donc d'améliorer la qualité de la densité d'états.

³⁴qui correspond justement à notre zone d'intérêt

³⁵voir annexe (B)

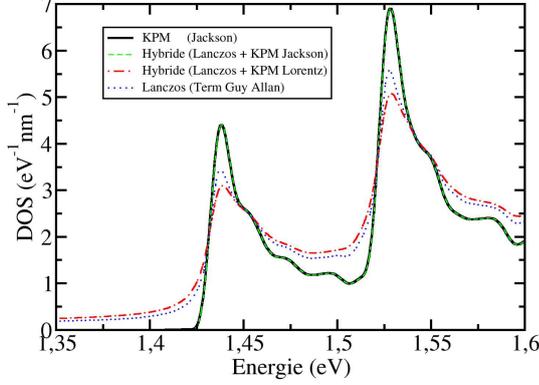


FIG. 2.6: Comparaison des densités d'états reconstruites avec différentes méthodes. La densité d'états obtenue avec la méthode KPM utilisée avec un kernel de type gaussien (appelé kernel de Jackson) (ligne pleine noire) montre des singularités de Van Hove bien définies à leur base contrairement à celles obtenues avec la méthode de Lanczos classique utilisée avec la terminaison de Guy Allan [28] (ligne en pointillés bleus). Avec la méthode hybride Lanczos+KPM on a le choix d'utiliser un kernel de type lorentzien (ligne en tirets et pointillés rouge) ou un kernel de type gaussien (ligne en tirets verts). On a utilisé $N_{RP} \simeq 20$.

La technique de reconstruction de la densité d'états, autrement dit le calcul de la quantité $\langle \varphi_{RP} | \delta(E - \hat{H}) | \varphi_{RP} \rangle$ est un point clef de notre implémentation de l'approche de Kubo-Greenwood.

2.6.4 Propagation de paquets d'ondes

Nous venons de voir différentes méthodes de récursion qui permettent de calculer efficacement la densité d'états, autrement dit $\text{Tr}[\delta(E - \hat{H})]$. Nous allons maintenant nous intéresser au calcul de l'étalement quadratique moyen ($\Delta X^2(E, t)$) [7] étudié à la section (2.2). Nous verrons notamment qu'on peut réutiliser les astuces des précédents paragraphes pour le calcul de $\Delta X^2(E, t)$.

Premièrement, comme défini à l'équation (Eq. 2.45), on a

$$\Delta X^2(E, t) = \langle |\hat{X}(t) - \hat{X}(0)|^2 \rangle_E \quad (2.127)$$

où $\hat{X}(t)$ est l'opérateur position en représentation d'Heisenberg.

On a vu au paragraphe (2.2.3) la définition de la valeur moyenne d'un opérateur (Eq. 2.31), ce qui nous permet d'écrire

$$\Delta X^2(E, t) = \frac{\text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) |\hat{X}(t) - \hat{X}(0)|^2 \right]}{\text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \right]} \quad (2.128)$$

$$\Delta X^2(E, t) = \frac{\text{Tr} \left[(\hat{X}(t) - \hat{X}(0))^\dagger \delta(E - \hat{H}) (\hat{X}(t) - \hat{X}(0)) \right]}{\text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \right]} \quad (2.129)$$

On utilise ensuite quelques définitions pour réécrire $(\hat{X}(t) - \hat{X}(0))$

$$\hat{X}(t) = e^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \hat{X}(0) e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \quad (2.130)$$

$$\hat{U}(t) = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \quad (2.131)$$

$$(2.132)$$

où $\hat{U}(t)$ est l'opérateur évolution,

$$\hat{X}(t) - \hat{X}(0) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{X} \hat{U}(t) - \hat{X} \quad (2.133)$$

$$\hat{X}(t) - \hat{X}(0) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{X} \hat{U}(t) - \hat{U}^\dagger(t) \hat{U}(t) \hat{X} \quad (2.134)$$

$$\hat{X}(t) - \hat{X}(0) = \hat{U}^\dagger(t) [\hat{X}, \hat{U}(t)] \quad (2.135)$$

où on a utilisé le fait que $\hat{U}^\dagger(t) \hat{U}(t) = I_d$, et où $[\dots, \dots]$ représente le commutateur. Puis on remplace dans l'équation (Eq. 2.129) pour obtenir

$$\Delta X^2(E, t) = \frac{\text{Tr} \left[[\hat{X}, \hat{U}(t)]^\dagger \hat{U}(t) \delta(E - \hat{H}) \hat{U}^\dagger(t) [\hat{X}, \hat{U}(t)] \right]}{\text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \right]} \quad (2.136)$$

$$\Delta X^2(E, t) = \frac{\text{Tr} \left[[\hat{X}, \hat{U}(t)]^\dagger \delta(E - \hat{H}) [\hat{X}, \hat{U}(t)] \right]}{\text{Tr} \left[\delta(E - \hat{H}) \right]} \quad (2.137)$$

En utilisant l'astuce de l'état de phase aléatoire vu au paragraphe (2.6.1) on obtient

$$\Delta X^2(E, t) = \frac{\langle \varphi_{RP} | [\hat{X}, \hat{U}(t)]^\dagger \delta(E - \hat{H}) [\hat{X}, \hat{U}(t)] | \varphi_{RP} \rangle}{\langle \varphi_{RP} | \delta(E - \hat{H}) | \varphi_{RP} \rangle} \quad (2.138)$$

$$\Delta X^2(E, t) = \frac{\langle \varphi'_{RP}(t) | \delta(E - \hat{H}) | \varphi'_{RP}(t) \rangle}{\langle \varphi_{RP} | \delta(E - \hat{H}) | \varphi_{RP} \rangle} \quad (2.139)$$

On voit qu'on peut utiliser les techniques de calcul de densité d'états pour le calcul de $\Delta X^2(E, t)$ à condition de calculer préalablement $|\varphi'_{RP}(t)\rangle$.

Le calcul de $|\varphi'_{RP}(t)\rangle$ fait intervenir le calcul de $\hat{U}(t) |\varphi_{RP}\rangle$ ainsi que le commutateur $[\hat{X}, \hat{H}]$.

Commençons par le commutateur $[\hat{X}, \hat{H}]$. Par définition on a $[\hat{X}, \hat{H}] = \hat{X} \hat{H} - \hat{H} \hat{X}$, étant donné que \hat{X} est un opérateur diagonal on a

$$[\hat{X}, \hat{H}] = \begin{pmatrix} 0 & & & & \\ & \ddots & & & \\ & & H_{ij}(X_i - X_j) & & \\ & & & \ddots & \\ H_{ij}(X_i - X_j) & & & & \ddots \\ & & & & & 0 \end{pmatrix} \quad (2.140)$$

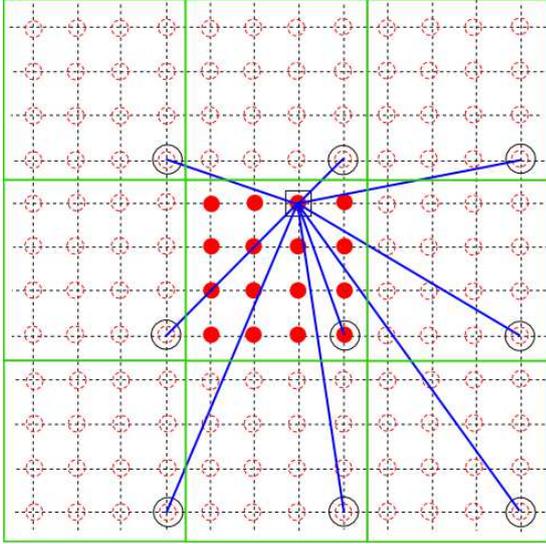


FIG. 2.7: Analyse des distances entre orbitales. On regarde ici un réseau carré périodique d'atomes. Le système, de taille finie, est représenté au centre de la figure par 16 atomes (cercles pleins). Les images du système obtenues par translations périodiques sont disposées tout autour et montrent les connexions virtuelles entre les atomes se trouvant aux bords du système et les atomes images (cercles vides et pointillés). On repère en particulier un atome et l'ensemble de ses images équivalentes en les entourant d'un cercle. On veut maintenant connaître la distance entre cet atome et l'atome encadré par un carré. On compare l'ensemble des distances possibles (lignes pleines) et on choisit la plus courte.

où $(X_i - X_j)$ est la distance entre les orbitales $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_j\rangle$.

Remarque : Il faut s'assurer de choisir la plus courte distance possible $(X_i - X_j)$ en tenant compte de la périodicité du système.

Prenons l'exemple d'un réseau carré 2D périodique. On identifie sur la figure (2.7) les différentes distances possibles et on choisit la plus courte. Ce n'est donc pas le commutateur $[\hat{X}, \hat{H}]$ au sens mathématique du terme que l'on calcule ici, mais il est nécessaire et justifié de choisir la distance $(X_i - X_j)$ comme exposé ci-dessus.

Intéressons nous maintenant au calcul de $\hat{U}(t)|\varphi_{RP}\rangle = |\varphi_{RP}(t)\rangle$. Pour calculer l'évolution d'un paquet d'ondes dans le temps on cherche d'abord à expliciter l'opérateur évolution $\hat{U}(t)$. On utilise pour cela une méthode efficace basée sur le développement en polynômes de Chebyshev³⁶. On écrit pour un pas temporel (T) donné

$$\hat{U}(T) = e^{-\frac{i\hat{H}T}{\hbar}} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(T) Q_n(\hat{H}) \quad (2.141)$$

où Q_n est un polynôme de Chebyshev de première espèce adapté et d'ordre n . Les vrais polynômes de Chebyshev (T_n) agissent sur des variables définies dans un intervalle $[-1 : 1]$. Dans nos systèmes, le Hamiltonien possède un spectre énergétique plus large que $[-1 : 1]$ et on doit donc redimensionner le Hamiltonien pour pouvoir utiliser les polynômes de Chebyshev³⁷. Nous donnons maintenant quelques définitions et relations de récurrence qui nous seront utiles pour la suite.

³⁶On peut toujours décomposer une fonction $f(x)$ en une série de polynômes pondérés, comme par exemple les polynômes de Chebyshev : $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n T_n(x)$

³⁷Tout comme pour la méthode KPM (voir équation Eq. 2.116)

$$T_n(\cos(\theta)) = \cos(n\theta) \quad (2.142)$$

$$T_n(\tilde{E}) = \frac{n}{2} \sum_{k=0}^{Pi(\frac{n}{2})} (-1)^k \frac{(n-k-1)!}{k!(n-2k)!} (2\tilde{E})^{n-2k} \quad (\forall n \neq 0) \quad (2.143)$$

où Pi désigne la partie entière, et où $\tilde{E} \in [-1 : 1]$.

$$T_0(\tilde{E}) = 1 \quad (2.144)$$

$$T_1(\tilde{E}) = \tilde{E} \quad (2.145)$$

$$T_2(\tilde{E}) = 2\tilde{E}^2 - 1 \quad (2.146)$$

⋮

de plus on a la relation de récurrence pour $n \geq 1$

$$T_{n+1}(\tilde{E}) = 2\tilde{E} T_n(\tilde{E}) - T_{n-1}(\tilde{E}) \quad (2.147)$$

de même pour les polynômes de Chebyshev adaptés ($\forall E \in [a - 2b : a + 2b]$) on a

$$Q_n(E) = \sqrt{2} T_n\left(\frac{E-a}{2b}\right) \quad (\forall n \geq 1) \quad (2.148)$$

$$Q_0(E) = 1 \quad (2.149)$$

$$Q_1(E) = \sqrt{2} \frac{E-a}{2b} \quad (2.150)$$

$$Q_2(E) = 2\sqrt{2} \left(\frac{E-a}{2b}\right)^2 - \sqrt{2} \quad (2.151)$$

⋮

de plus on a la relation de récurrence pour $n \geq 2$

$$Q_{n+1}(E) = 2 \left(\frac{E-a}{2b}\right) Q_n(E) - Q_{n-1}(E) \quad (2.152)$$

Maintenant que nous avons défini les polynômes Q_n nous pouvons donner la définition des coefficients $c_n(T)$

$$c_n(T) = \int dE p_Q(E) Q_n(E) e^{\frac{-iET}{\hbar}}, \quad (2.153)$$

$$\text{où } p_Q(E) = \frac{1}{2b\sqrt{1 - \left(\frac{E-a}{2b}\right)^2}} \quad (2.154)$$

le poids $p_Q(E)$ qui pondère les polynômes de Chebyshev adaptés est défini à une convention près³⁸. En pratique, on calcule les coefficients $c_n(T)$ à partir d'un Hamiltonien

³⁸On a utilisé la convention d'orthonormalisation des polynômes de Chebyshev (T_n) suivante : $p_T(E) = \frac{1}{\sqrt{1-(E)^2}}$

tridiagonal fictif (\hat{H}_f) dont les éléments diagonaux sont tous identiques et valent a et les éléments non diagonaux sont égaux à b sauf le premier élément non diagonal qui vaut $\sqrt{2}b$.

$$\hat{H}_f = \begin{pmatrix} a & \sqrt{2}b & & & \\ \sqrt{2}b & a & b & & \\ & b & \ddots & & \\ & & & \ddots & b \\ & & & b & a \end{pmatrix} \quad (2.155)$$

On utilise cet Hamiltonien fictif dans l'expression (Eq. 2.153)

$$c_n(T) = \int dE p_Q(E) Q_n(\hat{H}_f) e^{\frac{-iET}{\hbar}} \quad (2.156)$$

$$c_n(T) = \int dE \langle 0 | \delta(E - \hat{H}_f) | 0 \rangle Q_n(\hat{H}_f) e^{\frac{-iET}{\hbar}} \quad (2.157)$$

$$c_n(T) = \int dE \langle n | \delta(E - \hat{H}_f) | 0 \rangle e^{\frac{-iET}{\hbar}} \quad (2.158)$$

$$c_n(T) = \langle n | e^{\frac{-i\hat{H}_f T}{\hbar}} | 0 \rangle \quad (2.159)$$

$$c_n(T) = \sum_{i=0}^N \langle n | E_i \rangle e^{\frac{-iE_i T}{\hbar}} \langle E_i | 0 \rangle \quad (2.160)$$

$$(2.161)$$

où on a utilisé $Q_n(\hat{H}_f)|0\rangle = |n\rangle$ et où E_i et $|E_i\rangle$ sont les énergies et vecteurs propres de \hat{H}_f .

Nous avons maintenant tout ce qu'il faut pour calculer la quantité $|\varphi_{RP}(T)\rangle$

$$|\varphi_{RP}(T)\rangle = \hat{U}(T)|\varphi_{RP}\rangle \quad (2.162)$$

$$|\varphi_{RP}(T)\rangle \simeq \sum_{n=0}^N c_n(T) Q_n(\hat{H}) |\varphi_{RP}\rangle = \sum_{n=0}^N c_n(T) |\alpha_n\rangle \quad (2.163)$$

où on a noté $|\alpha_n\rangle = Q_n(\hat{H})|\varphi_{RP}\rangle$. Avec les définitions (Eq. 2.149, 2.150 et 2.151) et la relation de récurrence définie équation (Eq. 2.152) on a

$$|\alpha_0\rangle = |\varphi_{RP}\rangle \quad (2.164)$$

$$|\alpha_1\rangle = \left(\frac{\hat{H} - a}{\sqrt{2}b} \right) |\alpha_0\rangle \quad (2.165)$$

$$|\alpha_2\rangle = \left(\frac{\hat{H} - a}{b} \right) |\alpha_1\rangle - \sqrt{2}|\alpha_0\rangle \quad (2.166)$$

$$|\alpha_{n+1}\rangle = \left(\frac{\hat{H} - a}{b} \right) |\alpha_n\rangle - |\alpha_{n-1}\rangle \quad (\forall n \geq 2) \quad (2.167)$$

$$(2.168)$$

En suivant le même raisonnement que pour $|\varphi_{RP}(T)\rangle$, on peut maintenant calculer $|\varphi'_{RP}(T)\rangle$. On écrit tout d'abord

$$|\varphi'_{RP}(T)\rangle = [\hat{X}, \hat{U}(T)]|\varphi_{RP}\rangle \quad (2.169)$$

$$|\varphi'_{RP}(T)\rangle \simeq \sum_{n=0}^N c_n(T) [\hat{X}, Q_n(\hat{H})]|\varphi_{RP}\rangle = \sum_{n=0}^N c_n(T) |\beta_n\rangle \quad (2.170)$$

où on a noté $|\beta_n\rangle = [\hat{X}, Q_n(\hat{H})]|\varphi_{RP}\rangle$. Avec la relation de récurrence (Eq. 2.152) on en déduit

$$[\hat{X}, Q_{n+1}(\hat{H})] = [\hat{X}, \left(\frac{\hat{H} - a}{b} \right) Q_n(\hat{H})] - [\hat{X}, Q_{n-1}(\hat{H})] \quad (2.171)$$

que l'on réécrit en utilisant la relation de commutation $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$

$$[\hat{X}, Q_{n+1}(\hat{H})] = \left(\frac{\hat{H} - a}{b} \right) [\hat{X}, Q_n(\hat{H})] - [\hat{X}, Q_{n-1}(\hat{H})] + [\hat{X}, \left(\frac{\hat{H} - a}{b} \right)] Q_n(\hat{H}) \quad (2.172)$$

En multipliant à droite par $|\varphi_{RP}\rangle$ et en utilisant les définitions de $|\beta_n\rangle$ et $|\alpha_n\rangle$ on obtient

$$|\beta_{n+1}\rangle = \left(\frac{\hat{H} - a}{b} \right) |\beta_n\rangle - |\beta_{n-1}\rangle + [\hat{X}, \left(\frac{\hat{H} - a}{b} \right)] |\alpha_n\rangle \quad (2.173)$$

On réécrit le commutateur $[\hat{X}, \left(\frac{\hat{H} - a}{b} \right)]$

$$\begin{aligned} [\hat{X}, \left(\frac{\hat{H} - a}{b} \right)] &= \frac{1}{b} [\hat{X}, (\hat{H} - a)] = \frac{1}{b} (\hat{X} (\hat{H} - a) - (\hat{H} - a) \hat{X}) \\ &= \frac{1}{b} (\hat{X} \hat{H} - \hat{H} \hat{X} + a(\hat{X} - \hat{X})) = \frac{1}{b} [\hat{X}, \hat{H}] \end{aligned} \quad (2.174)$$

On obtient finalement la relation de récurrence pour $|\beta_n\rangle$

$$|\beta_{n+1}\rangle = \left(\frac{\hat{H} - a}{b} \right) |\beta_n\rangle - |\beta_{n-1}\rangle + \frac{1}{b} [\hat{X}, \hat{H}] |\alpha_n\rangle \quad (2.175)$$

On remarque que le calcul de $|\beta_n\rangle$ nécessite le calcul de $|\alpha_n\rangle$ et du commutateur $[\hat{X}, \hat{H}]$.

Nous avons exposé l'ensemble des astuces et techniques menant au calcul des deux quantités indispensables de notre formalisme de Kubo-Greenwood qui sont, la densité d'états et l'étalement quadratique moyen. Nous pouvons maintenant conclure ce chapitre de concepts et de méthodes.

2.7 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était dans un premier temps d'introduire les concepts de base du transport électronique ainsi que les modèles qui permettent d'exprimer les observables du transport. Puis dans un second temps, de donner les astuces et autres techniques numériques qui ont permis l'implémentation d'un code de transport efficace basé sur le modèle de transport quantique de Kubo-Greenwood.

Nous avons tout d'abord défini l'ensemble des observables du transport dont nous aurons besoin dans les prochains chapitres³⁹. Nous avons ensuite fait un tour rapide des différents modèles de transport et avons vu notamment leurs limitations pour certains, dans la description des phénomènes quantiques.

Nous nous sommes penchés sur le modèle de Kubo-Greenwood qui décrit le transport pour un système proche de l'équilibre à l'aide de la théorie de la réponse linéaire. Nous avons vu en particulier comment s'exprime la conductivité (σ) en fonction de la densité d'états (ρ) et de l'étalement quadratique moyen (ΔX^2) dans le cas d'un système unidimensionnel.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux différents régimes de transport à savoir, le régime balistique, le régime diffusif et le régime de localisation. On a relié le calcul des observables telles que G, l, v, τ, μ et ξ au calcul de la conductivité et de l'étalement quadratique moyen ΔX^2 (ou de la diffusivité D).

Nous avons ensuite étudié les effets de la dimensionalité sur la transition métal isolant en discutant de l'existence controversée d'une valeur minimale pour la conductivité (σ_{sc}^{min}). nous avons vu que les phénomènes de localisation dépendent fortement de la dimension du système⁴⁰.

Ensuite on a introduit la méthode des liaisons fortes qui sert de base pour la description de la structure électronique des systèmes étudiés. Nous avons notamment montré en comparant des calculs *ab initio* et des calculs en liaisons fortes, que l'utilisation des paramètres de liaisons fortes du matériau massif pour des nanostructures comme les nanofils est valide.

Pour finir, nous avons donné les points clefs des méthodes de récursion de Lanczos et KPM utilisée pour le calcul de densité d'états. Nous avons vu par ailleurs l'astuce de l'état de

³⁹une page récapitulative (section 2.8, Tab. 2.1) reprend l'ensemble de ces observables.

⁴⁰Une page récapitulative est à consulter (section 2.8, Tab. 2.2)

phase aléatoire qui permet d'économiser beaucoup de temps de calcul. Une méthode hybride Lanczos+KPM a été exposée et on a montré son efficacité.

Nous avons terminé avec la méthode de calcul de propagation temporelle de paquets d'ondes et plus particulièrement la méthode de calcul de ΔX^2 .

Nous sommes désormais en mesure d'interpréter les résultats de simulations du transport. Nous allons commencer au chapitre suivant avec l'étude du transport dans les nanofils rugueux, puis nous poursuivrons avec les nanofils dopés, enfin nous finirons par l'étude des propriétés de transport du graphène $2D$.

2.8 Glossaire de transport électronique

nom de l'observable	symbole	unité		
		1D	2D	3D
courant	I	A	A	A
densité de courant	\mathbf{J}	A	$\text{m}^{-1} \cdot \text{A}$	$\text{m}^{-2} \cdot \text{A}$
champ électrique	\mathbf{E}	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$
potentiel vecteur	\mathbf{A}	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$
puissance	P	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$
conductivité	σ	$\text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$	$\text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$
conductance	G	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$
densité d'états	ρ	$\text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^2$	$\text{m}^{-4} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^2$	$\text{m}^{-5} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^2$
densité de porteurs	n	m^{-3}	m^{-2}	m^{-3}
étalement quadratique	ΔR^2	m^2	m^2	m^2
diffusivité	D	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
mobilité	μ	$\text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{A}$	$\text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{A}$	$\text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{A}$
libre parcours moyen	l	m	m	m
temps de diffusion moyen	τ	s	s	s
vitesse des porteurs	v	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
longueur de localisation	ξ	m	m	m
charge élémentaire	e	s.A	s.A	s.A

TAB. 2.1: Glossaire donnant les symboles et unités de chaque observable du transport utilisée dans ce manuscrit. Les unités sont données dans le système international (SI), c'est à dire en MKSA (mètre (m), kilogramme (kg), seconde (s), ampère (A)).

	1D (x)	2D ($x - y$)	3D ($x - y - z$)
électrons libres	$\rho = \frac{2}{\pi\hbar}$ $n = \frac{2mv}{\pi\hbar} = mv^2\rho$	$\rho = \frac{m}{\pi\hbar^2}$ $n = \frac{m^2v^2}{2\pi\hbar^2} = \frac{mv^2}{2}\rho$	$\rho = \frac{m^2v}{\pi^2\hbar^3}$ $n = \frac{m^3v^3}{3\pi^2\hbar^3} = \frac{mv^2}{3}\rho$
	$v^2 = v_x^2$ $D = D_{xx}$ $\Delta R^2 = \Delta X^2$	$v^2 = v_x^2 + v_y^2$ $D = D_{xx} + D_{yy}$ $\Delta R^2 = \Delta X^2 + \Delta Y^2$	$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ $D = D_{xx} + D_{yy} + D_{zz}$ $\Delta R^2 = \Delta X^2 + \Delta Y^2 + \Delta Z^2$
\forall la dimension d : $D^{max} = 2\tau v^2 = \sum_{i=1}^d D_{ii}^{max}$ avec $D_{ii}^{max} = 2\tau v_i^2$			
régime diffusif, grandeurs semi-classiques	$\sigma_{sc} = \sigma_{xx} = \frac{1}{2}\mathbf{e}^2\rho D^{max}$ $\sigma_{sc} = \mathbf{e}^2\rho v^2\tau$ $\mu = \mu_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{ne}$	$\sigma_{sc} = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} = \frac{1}{4}\mathbf{e}^2\rho D^{max}$ $\sigma_{sc} = \frac{1}{2}\mathbf{e}^2\rho v^2\tau$ $\mu = \frac{\mu_{xx} + \mu_{yy}}{2} = \frac{\sigma_{sc}}{ne}$	$\sigma_{sc} = \frac{1}{6}\mathbf{e}^2\rho D^{max}$ $\sigma_{sc} = \frac{1}{3}\mathbf{e}^2\rho v^2\tau$ $\mu = \frac{\sigma_{sc}}{ne}$
\forall la dimension d : $l = v\tau$; $G_0 = \frac{2e^2}{h}$; $G = \sigma_{sc}L^{d-2}$ (loi d'Ohm) ; $g = \frac{G}{G_0}$			
régime ohmique (diffusif)	$G = \frac{\sigma_{sc}}{L}$ $g = \frac{\sigma_{sc}}{G_0L}$ $\ln(g) = \ln\left(\frac{\sigma_{sc}}{G_0}\right) - \ln(L)$	$G = \sigma_{sc}$ $g = \frac{\sigma_{sc}}{G_0}$ $\ln(g) = \ln\left(\frac{\sigma_{sc}}{G_0}\right)$	$G = \sigma_{sc}L$ $g = \frac{\sigma_{sc}}{G_0}L$ $\ln(g) = \ln\left(\frac{\sigma_{sc}}{G_0}\right) + \ln(L)$
\forall la dimension d : la correction à la conductivité due au coopéron $\Delta\sigma_{sc,d}$ $\Delta\sigma_{sc,d} = \frac{-2G_0}{(4\pi)^{d/2}} \left(\frac{D^{max}}{2d}\right)^{1-d/2} \int_0^\infty dt \frac{1}{t^{d/2}} \left(e^{\frac{-t}{\tau_\phi}} - e^{\frac{-t}{\tau}}\right) (*)$.			
régime diffusif + corrections localisation faible	$\Delta\sigma_{sc} = -\frac{G_0}{\sqrt{2}} (L_\phi - \sqrt{2}l)$ $g = \frac{1}{L} \left[\frac{\sigma_{sc}}{G_0} - \left(\frac{L_\phi}{\sqrt{2}} - l\right) \right]$ $\ln(g) = \ln\left(\frac{\sigma_{sc}}{G_0} - \left(\frac{L_\phi}{\sqrt{2}} - l\right)\right) - \ln(L)$	— — — —	$\Delta\sigma_{sc} = \frac{-G_0}{2\pi\sqrt{6}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}l} - \frac{1}{L_\phi}\right)$ $g = L \left[\frac{\sigma_{sc}}{G_0} - \frac{1}{2\pi\sqrt{6}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}l} - \frac{1}{L_\phi}\right) \right]$ $\ln(g) = \ln\left(\frac{\sigma_{sc}}{G_0} - \frac{1}{2\pi\sqrt{6}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}l} - \frac{1}{L_\phi}\right)\right) + \ln(L)$

TAB. 2.2: Glossaire reprenant la plupart des formules et définitions utilisées dans ce manuscrit.

(*) : On utilise les définitions $\tau = \frac{2l^2}{D^{max}}$ et $\tau_\phi = \frac{L_\phi^2}{D^{max}}$, où L_ϕ est la longueur de cohérence.

De plus pour le calcul de l'intégrale en 1D et 3D on utilise [10] : $\int_0^\infty \frac{1}{t^{d/2}} (e^{-\gamma t} - e^{-\delta t}) dt = \Gamma\left(1 - \frac{d}{2}\right) \left[\gamma^{\frac{d}{2}-1} - \delta^{\frac{d}{2}-1}\right] \quad \forall d < 4$.

Bibliographie

- [1] L. Boltzmann, Wien Sitz **65**, 275 (1872)
- [2] F. J. Pinski, Phys. Rev. B **21**, 4380 (1980)
- [3] P. Darancet, A. Ferretti, D. Mayou and V. Olevano, Phys. Rev. B **75**, 075102 (2007)
- [4] D. Roy and A. Dhar, Phys. Rev. B **75**, 195110 (2007)
- [5] F. Cheng and G. Zhou, Phys. Rev. B **73**, 125335 (2006)
- [6] N. F. Mott, Adv. in Physics **16**, 49 (1967)
- [7] F. Triozon, Thèse intitulée : *Diffusion quantique et conductivité dans les systèmes aperiodiques* (2002)
- [8] S. Roche, Thèse intitulée : *Contribution à l'étude théorique du transport électronique dans les quasi-cristaux* (1996)
- [9] D. Mayou, Phys. Rev. Lett. **85**, 1290 (2000)
- [10] E. Akkermans & G. Montambaux, ouvrage intitulé *Physique mésoscopique des électrons et des photons*, EDP Sciences/CNRS Éditions (2004)
- [11] C. W. J. Beenakker, Rev. of Mod. Phys. **69**, 731 (1997)
- [12] T. F. Rosenbaum, K. Andres, G. A. Thomas and R. N. Bhatt, Phys. Rev. Lett. **45**, 1723 (1980)
- [13] M. Kaveh and N. F. Mott, J. Phys. C : Solid State Phys. **15**, L697 (1982)
- [14] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, Rev. of Mod. Phys. **85**, 287 (1985)
- [15] N. F. Mott, Phil. Mag **26**, 1015 (1972)
- [16] N. F. Mott, Phil. Mag B **44**, 265 (1981)
- [17] Y. M. Niquet, Thèse intitulée : *Étude des propriétés de transport de nanostructures de semiconducteurs* (2001)
- [18] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan and M. Lannoo, Phys. Rev. B **62**, 5109 (2000)
- [19] J. M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram and F. Bassani, Phys. Rev. B **57**, 6493 (1998)
- [20] T. B. Boykin, G. Klimeck and F. Oyafuso, Phys. Rev. B **69**, 115201 (2004)
- [21] J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Review **94**, 1498 (1954)
- [22] C. M. Goringe, D. R. Bowler and E. Hernandez, Rep. Prog. Phys. **60**, 1447 (1997)
- [23] Y. M. Niquet, A. Lherbier, N. H. Quang, M. V. Fernandez-Serra, X. Blase and C. Delerue, Phys. Rev. B **73**, 165319 (2006)
- [24] R. Haydock V. Heine and M. J. Kelly, J. Phys. C : Solid State Phys. **8**, 2591 (1975)
- [25] C. Lanczos, J. Res. Natl. Bur. Stand. **45**, 255 (1950)
- [26] D. M. Bylander and J. J. Rehr, J. Phys. C : Solid State Phys. **13**, 4157 (1980)
- [27] P. Turchi, F. Ducastelle and G. Tréglia, J. Phys. C : Solid State Phys. **15**, 2891 (1982)
- [28] G. Allan, J. Phys. C : Solid State Phys. **17**, 3945 (1984)
- [29] A. Weisse, G. Wellein, A. Alvermann and H. Fehske, Rev. of Mod. Phys. **78**, 275 (2006)

Chapitre 3

Nanofils rugueux

3.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés électroniques et des propriétés de transport de nanofils de silicium rugueux.

L'étude de l'impact de la rugosité de surface sur les propriétés des nanofils se justifie par l'idée que la rugosité de surface devient un facteur de plus en plus limitant lorsque les dimensions du système atteignent l'échelle atomique. Les nanofils possèdent un rapport surface/volume très grand et il paraît donc naturel que les électrons soient particulièrement sensibles à la surface des nanofils [1] et notamment aux variations de leur rayon. La rugosité d'interface est par ailleurs un type de désordre bien connu dans les MOSFET planaires [2, 3, 4, 5] (Fig 3.1). Des modèles décrivant la rugosité de l'interface plan Si/SiO₂ [6] existent donc déjà, et nous allons nous baser sur ces derniers pour modéliser la rugosité des nanofils de silicium. L'influence de la rugosité de surface des nanofils sur le transport est un sujet qui fait l'objet de nombreuses études [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

Nous verrons dans la prochaine section comment ces modèles planaires peuvent s'appliquer à la surface courbe des nanofils et nous l'illustrerons avec un exemple concret. Nous étudierons ensuite les effets de la rugosité de surface dans le cas de fins nanofils de silicium orientés [110]. Notre objectif est de regarder l'effet de la rugosité d'un point de vue purement géométrique, c'est à dire que nous nous intéresserons uniquement à l'impact des variations locales du rayon sans inclure de défauts de nature chimique comme par exemple les liaisons pendantes. Nous avons choisi de faire cette étude du transport sur des nanofils de petits diamètres (de 1 à 3nm), d'une part pour des raisons de coût numérique (temps de simulation) mais également parce que nous souhaitons voir l'impact de la rugosité dans des nanofils possédant un confinement quantique suffisamment élevé pour obtenir un transport monobande. Nous verrons plus en détails dans les prochaines sections, ce que le terme transport monobande signifie.

Nous commencerons donc cette première étude en présentant la structure électronique de ces nanofils [110] et particulièrement la structure de bandes. Puis nous analyserons les propriétés de transport des nanofils rugueux en régime diffusif (conductivité, mobilité, libre parcours moyen) et en régime de localisation (conductance, longueur de localisation) et nous relierons ces résultats du transport à l'analyse de la structure de bandes.

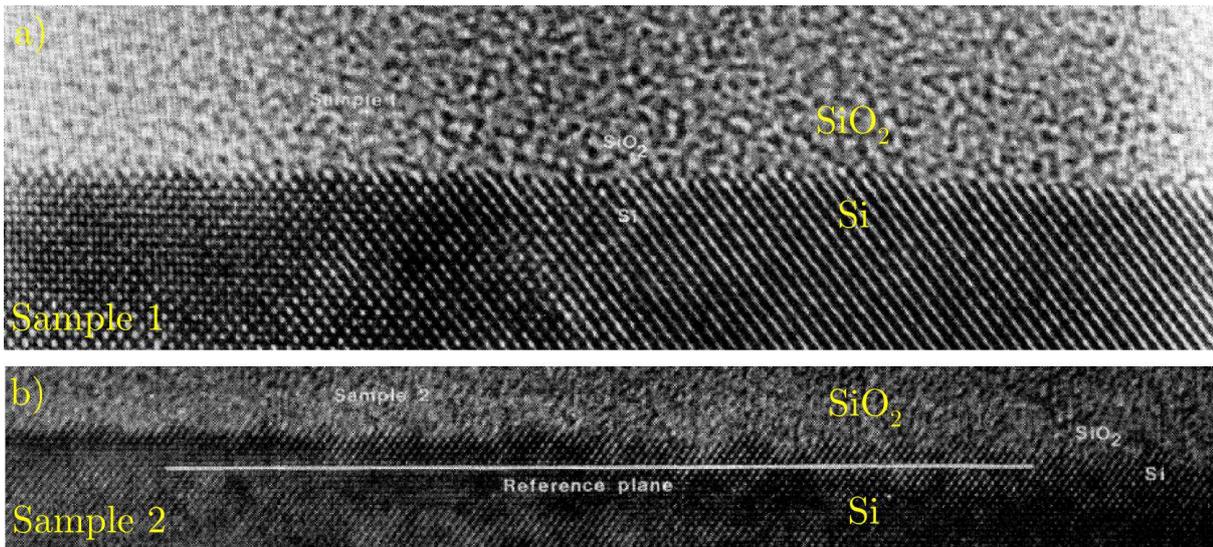


FIG. 3.1: Images HRTEM de rugosité d'interfaces Si/SiO₂ tirées de la littérature [6]. (a) : rugosité d'interface non intentionnelle (sample 1). On observe que la surface est relativement lisse. (b) : rugosité d'interface intentionnelle obtenu avec l'utilisation de HCl (sample 2). L'étude menée dans cette référence a pour but de caractériser la rugosité d'interface présente dans les MOSFET planaires.

Nous terminerons par une étude sur l'impact de l'orientation cristalline des nanofils en regardant trois orientations différentes : [100], [110] et [111]. En effet nous montrerons que le choix de l'orientation du nanofil a son importance et que les performances en terme de transport dépendent de ce choix. En particulier nous montrerons que le transport d'électrons est plus efficace dans les nanofils [110] et que celui des trous est de meilleure qualité dans les nanofils [111].

3.2 Rugosité de surface

3.2.1 Modèle de rugosité

Il existe plusieurs façons d'intégrer les effets de rugosité de surface dans le calcul du transport électronique. Pour les modèles de transport de type Bloch-Boltzmann, nous avons vu (Sec. 2.2.2, Eq.2.6) que l'on décrit les collisions à l'aide d'un potentiel de diffusion ($V(\mathbf{r})$) qui, dans ce cas, serait le potentiel de rugosité. On calcule alors les probabilités de diffusion entre les différents états propres. Il est également possible dans le cadre d'une simulation atomistique, c'est le cas de notre étude, de décrire directement la rugosité à l'échelle atomique en retirant ou en ajoutant des atomes en surface.

Les études montrent que la rugosité de surface présente des corrélations à plus ou moins longue portée. Ces corrélations peuvent être caractérisées par une fonction d'autocorrélation de désordre [6, 14]. Différents types de fonctions d'autocorrélations sont a priori pos-

sibles (par exemple gaussien ou exponentiel). Des observations expérimentales montrent que les fonctions d'autocorrélation de type exponentiel semblent être les plus adaptées pour modéliser la rugosité de surface d'un plan (Fig 3.2). La fonction d'autocorrélation que nous avons donc choisie possède la forme suivante [12] :

$$f(\Delta x, \Delta y) = \langle \delta h(x, y) \delta h(x + \Delta x, y + \Delta y) \rangle \propto e^{-\frac{1}{L_r} \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}} \propto e^{-\frac{\Delta r}{L_r}} \quad (3.1)$$

Dans l'équation (Eq. 3.1), $\delta h(x, y)$ représente la variation de hauteur du plan rugueux en fonction de la position ($\{x, y\}$), et L_r représente la longueur caractéristique des corrélations. En utilisant ce modèle, on peut créer de façon semi-analytique une surface rugueuse en calculant les variations de hauteur $\delta h(x, y)$ d'un plan imaginaire (Fig. 3.3).

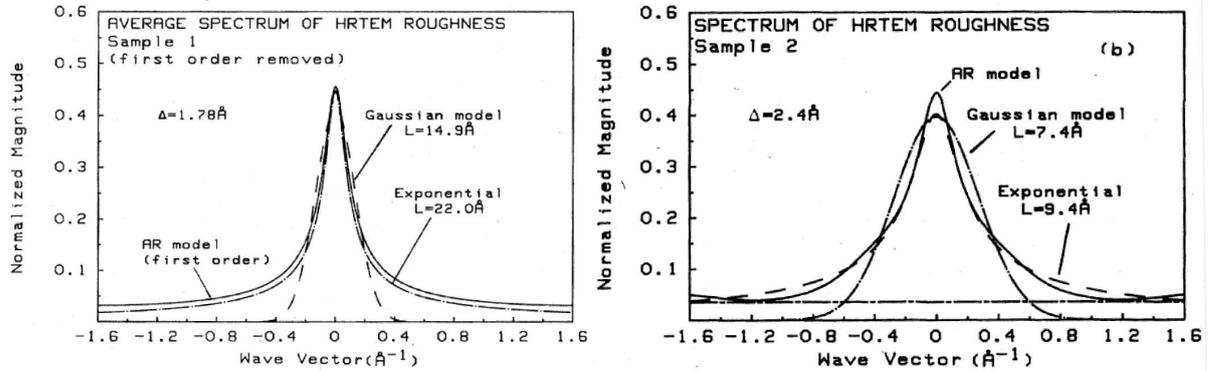


FIG. 3.2: Spectres (\propto transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation) de la rugosité correspondant aux interfaces (sample 1 et sample 2) de la figure (Fig. 3.1). L'ajustement avec un modèle exponentiel ainsi qu'avec un modèle gaussien sont comparés aux données expérimentales (modèle AR sur la figure). Le modèle exponentiel reproduit mieux les caractéristiques expérimentales. Pour l'interface intentionnellement rugueuse (à droite sample 2) c'est encore plus évident. sources [6]

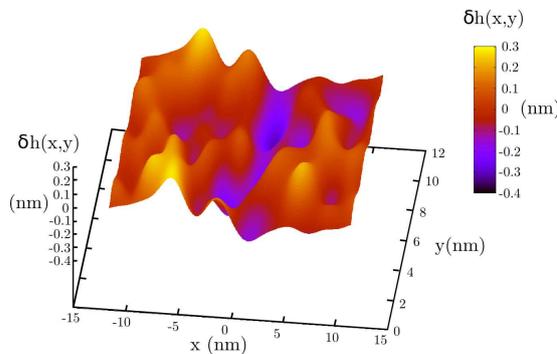


FIG. 3.3: Vue 3D d'un exemple de rugosité de surface générée par le modèle de fonction d'autocorrélation exponentielle. $\delta h(x, y)$ représente les variations de hauteur d'un plan fictif de 23nm par 10nm. La longueur de corrélation utilisée est $L_r = 2.17\text{nm}$. l'écart type des variations $(\overline{\delta h^2})^{1/2}$ est de 0.1nm.

3.2.2 Application aux nanofils

Pour appliquer le modèle de rugosité aux nanofils, il suffit de décrire la rugosité sur un plan et ensuite de l'enrouler sur lui même pour former une surface cylindrique rugueuse. Pour un nanofil de rayon R_0 et de longueur L , on considère un plan rugueux de dimensions : $L \times 2\pi R_0$. On définit les coordonnées cylindriques $\{z, r, \theta\}$ dans le nanofil et on utilise les variables z et $R_0\theta$ pour parcourir la surface du nanofil. On a donc une équivalence entre les coordonnées cartésiennes $\{x, y\}$ du plan ($x \in [0, L]$ et $y \in [0, 2\pi R_0]$) et les variables z et $R_0\theta$ de la surface du nanofil ($z \in [0, L]$ et $\theta \in [0, 2\pi]$). Les variations de hauteur (δh) du plan représentent les variations de rayon (δR) du nanofil par rapport à son rayon initial (R_0).

En utilisant une fonction d'autocorrélation exponentiellement décroissante on peut montrer (en passant par la transformée de Fourier $2D$ de cette fonction d'autocorrélation)¹ que les fluctuations de rayon $\delta R(z, \theta)$ s'écrivent comme la superposition d'harmoniques longitudinales et circulaires pondérées par une fonction de type lorentzien.

$$\delta R(z, \theta) = \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} a_{nk} e^{i\frac{2\pi}{L}kz} e^{in\theta} \quad (3.2)$$

$$a_{nk} \propto \frac{e^{i\varphi_{nk}}}{\left\{ 1 + \left[\left(\frac{2\pi}{L}k \right)^2 + \left(\frac{n}{R_0} \right)^2 \right] L_r^2 \right\}^{3/4}} \quad (3.3)$$

où φ_{nk} est un nombre aléatoire compris entre 0 et 2π , où L est la longueur du nanofil, R_0 son rayon moyen, et L_r la longueur caractéristique des corrélations du profil de rugosité. Les indices n et k sont les indices des différentes harmoniques pondérées par les a_{nk} .

En principe, la double somme sur n et k est infinie mais pour des raisons pratiques, on se limite à un nombre N et K d'harmoniques. On choisit N et K tels que les poids a_{NK} soient suffisamment petits pour que l'impact des harmoniques supérieures soit considéré comme négligeable.

La fonction $\delta R(z, \theta)$ paramétrée par L_r détermine quels sont les atomes à ajouter ou à retirer du nanofil idéal. Cette fonction délimite les contours du volume d'un nanofil à surface rugueuse. Les poids a_{nk} sont renormalisés après coup afin d'obtenir l'écart type $(\overline{\delta R^2})^{1/2}$ désiré.

Un exemple d'application de ce modèle de rugosité est présenté figure (Fig. 3.4). Sur cette figure on compare la rugosité d'un nanofil de silicium obtenu par CVD² et celle produite par le modèle de rugosité avec comme paramètre : $R_0 = 8\text{nm}$, $L_r = 2.5\text{nm}$, $(\overline{\delta R^2})^{1/2} = 0.4\text{nm}$.

¹voir annexe D pour plus de détails.

²CVD : chemical vapor deposition

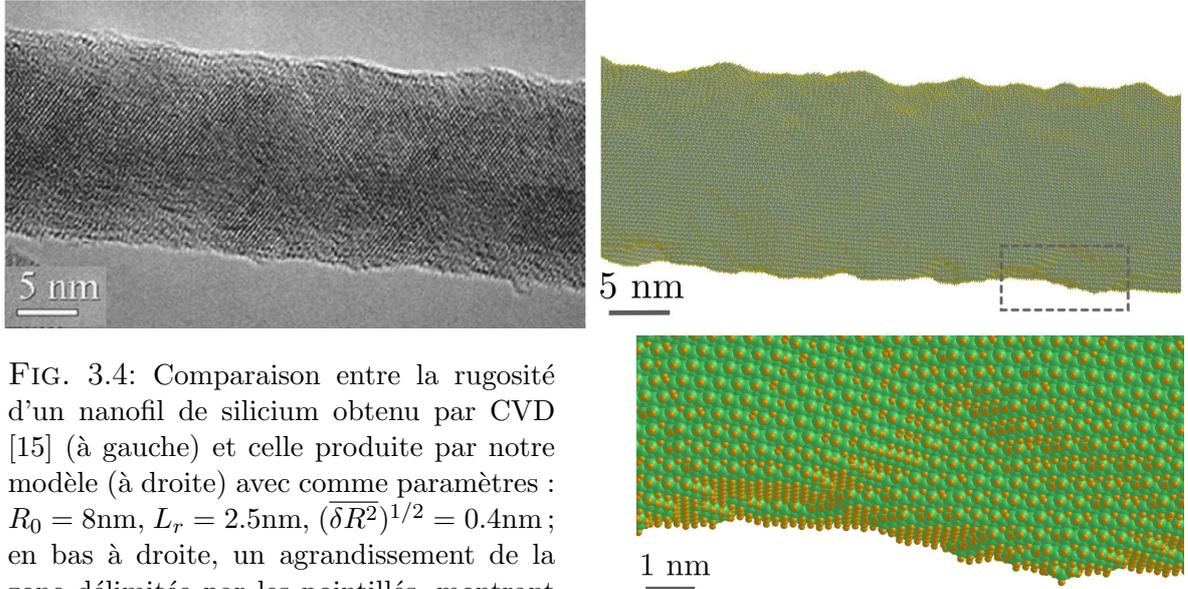


FIG. 3.4: Comparaison entre la rugosité d'un nanofil de silicium obtenu par CVD [15] (à gauche) et celle produite par notre modèle (à droite) avec comme paramètres : $R_0 = 8\text{nm}$, $L_r = 2.5\text{nm}$, $(\overline{\delta R^2})^{1/2} = 0.4\text{nm}$; en bas à droite, un agrandissement de la zone délimitée par les pointillés, montrant le profil de rugosité à l'échelle atomique.

3.3 Etude de la rugosité de surface sur les nanofils de silicium 110

Nous verrons dans la prochaine section (Sec. 3.4) une étude portant sur différentes orientations de nanofils. Pour le moment nous allons nous concentrer sur l'étude de l'impact de la rugosité de surface sur les nanofils orientés [110]. Pour cette étude nous avons pris une longueur de nanofil³ $L = 500\text{nm}$ et nous avons fixé l'écart type moyen des variations de rayon $(\overline{\delta R^2})^{1/2} = 0.1\text{nm}$. Les seules paramètres ajustables sont d'une part la longueur de corrélation de la rugosité que nous avons choisie dans la gamme $L_r \in [0.54, 4.34]\text{nm}$, et d'autre part le rayon moyen $R_0 \in [0.5, 1.5]\text{nm}$.

3.3.1 Structure électronique de nanofils de silicium 110

L'étude de la structure électronique est primordiale dans l'étude de nombreuses propriétés comme par exemple le transport électronique. En effet, on y trouve la plupart des informations pertinentes concernant la description des états électroniques. L'analyse en particulier de la structure de bandes permet en général une interprétation quasi-directe des propriétés observées.

³On rappelle que dans le formalisme de Kubo-Greenwood en espace réel, la longueur du nanofil est en principe infinie puisque l'on applique des conditions aux limites périodiques. La convergence des résultats est toutefois assurée en prenant une longueur de supercellule suffisamment grande ($L > l$).

Structure de bandes

Nous allons discuter dans ce paragraphe de la structure de bandes de nanofils de silicium d'orientation cristalline [110]. Pour cela nous allons commencer par rappeler la structure électronique du silicium massif. En effet, nous verrons que certains aspects de la structure de bandes du nanofil s'interprètent à partir de celle du matériau massif.

La maille primitive du silicium (celle de la structure zinc-blende) ainsi que la première zone de Brillouin correspondante sont données pour rappel sur la figure (Fig. 3.5). Les surfaces d'iso-énergies autour des six minima de bandes de conduction représentées à l'intérieur de la zone de Brillouin prennent la forme d'ellipsoïdes. La dispersion des électrons n'est donc pas équivalente dans toutes les directions de l'espace réciproque⁴. C'est pourquoi on définit deux masses effectives différentes, la masse effective longitudinale ($m_L = 0.92m_0$) et la masse effective transverse ($m_T = 0.19m_0$)⁵ (voir Fig. 3.5 à droite).

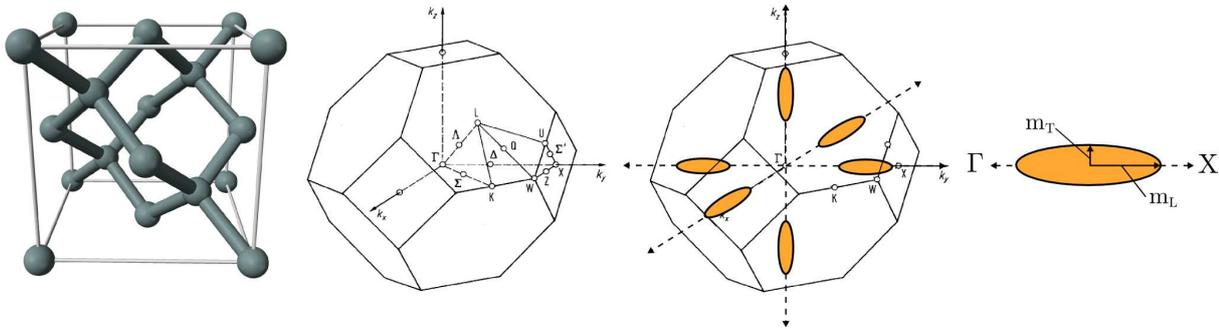


FIG. 3.5: De gauche à droite : La maille primitive du silicium massif, la première zone de Brillouin avec ses points de haute symétrie, la même zone de Brillouin avec la position des six minima de bandes de conduction le long des axes ΓX , le détail sur un des six minima montrant sa forme ellipsoïdale ainsi que les deux types de masse effective (m_L et m_T).

Lorsqu'on découpe un nanofil dans le silicium massif, on perd la périodicité cristalline dans deux des trois directions de l'espace. La zone de Brillouin du fil devient donc unidimensionnelle. On peut la voir comme la projection de la zone de Brillouin du silicium massif sur un axe. L'axe sur lequel il faut projeter correspond à l'axe du nanofil. Pour un nanofil [110], on peut donc se rendre compte que la zone de Brillouin s'obtient en appliquant une projection sur l'axe ΓK (Fig. 3.6).

En suivant ce mécanisme de projection, on peut anticiper le nombre de minima de bandes de conduction, leur positions, leurs dégénérescences et une valeur approchée de la masse effective des électrons (et trous) du nanofil. Par exemple comme indiqué sur la figure (Fig. 3.6 à droite), on trouve dans les nanofils [110], deux types de minimum de bandes de

⁴si c'était le cas on observerait une sphère à la place d'une ellipsoïde.

⁵ m_0 est la masse de l'électron : $m_0 = 9.109 \times 10^{-31}$ kg.

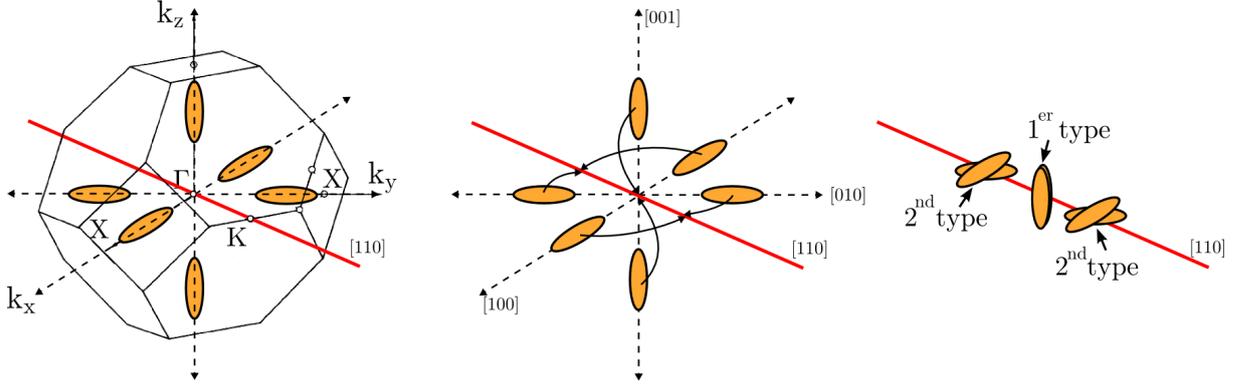


FIG. 3.6: Explication schématique du mécanisme de projection des minima de bandes de conduction du silicium massif vers les nanofils de silicium [110]. Ce mécanisme permet d'expliquer à la fois, la position des minima de bandes de conduction du nanofil, la dégénérescence de ceux-ci et les différentes masses effectives des électrons du nanofil. Notamment les électrons de conduction du nanofil [110] en Γ , possèdent une masse effective $m^* \simeq m_T$ tandis que les électrons du deuxième minimum de bandes de conduction possèdent une masse effective qui est une combinaison de m_T et m_L .

conduction. La position du premier minimum est en $k = 0$ (Γ). Pour obtenir la position du second minimum ($k = \pm 0.8\pi/l$, avec l la longueur de la cellule unité du nanofil), on a utilisé la position équivalente des six minima du silicium massif $k_0 = \pm 0.85\Gamma X$. On note également qu'avec le mécanisme de projection on peut déterminer la dégénérescence de ces deux types de minimum dans les nanofil [110]. En particulier le premier minimum en $k = \Gamma$ est dégénéré deux fois tandis que le second minimum est dégénéré quatre fois⁶. Pour finir, on peut déduire les masses effectives des deux types de minimum. Les électrons du minimum de conduction en Γ devraient posséder une masse effective $m^* \simeq m_T$ puisque c'est l'axe transverse de l'ellipsoïde qui est aligné avec l'axe [110] de la zone de Brillouin du nanofil. Par contre, la masse effective des électrons du second minimum de conduction devrait être une combinaison des masses longitudinales et transverses (plus précisément $\frac{2}{m^*} = \frac{1}{m_L} + \frac{1}{m_T}$).

En effet, on peut montrer avec un modèle simple que l'ellipsoïde représentant la surface d'iso-énergie autour des minima de bandes de conduction dans le silicium massif s'écrit

$$E(\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_L} + \frac{k_y^2}{m_T} + \frac{k_z^2}{m_T} \right) \quad (3.4)$$

où \mathbf{k}_0 est le vecteur d'ondes donnant la position du minimum ($\mathbf{k}_0 = \pm 0.85\Gamma X$), et \mathbf{k} est un vecteur d'ondes quelconque ($\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$). Pour connaître la masse effective apparente (m^*) suivant l'axe ΓK , on choisit le vecteur \mathbf{k} tel que $\mathbf{k} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right\} k$ et de module $|\mathbf{k}|^2 = 1$. On obtient

⁶2 fois en $k = +0.8\pi/l$ et 2 fois en $k = -0.8\pi/l$

$$E(\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{4} \left(\frac{1}{m_L} + \frac{1}{m_T} \right) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m^*} \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_L} + \frac{1}{m_T} \right) = \frac{1}{m^*} \quad (3.6)$$

On a donc $m^* = \frac{2m_T m_L}{m_T + m_L} \sim 0.32m_0$. Toutefois ce modèle ne donne pas exactement la bonne masse effective qui est en réalité un peu plus élevée $m^* \sim 0.55m_0$. Ces analyses prédictives en terme de projection se confirment lorsqu'on calcule la structure de bandes de nanofils orientés [110] avec la méthode des liaison fortes⁷ (Fig. 3.7).

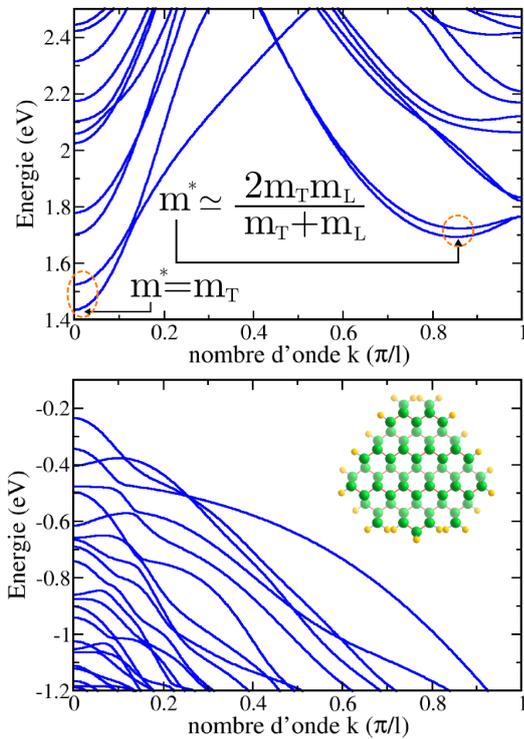


FIG. 3.7: Structure de bandes d'un nanofil de silicium [110] de rayon $R = 1\text{nm}$. En haut les bandes de conduction, en bas les bandes de valence. En insert : vue de face de la cellule unitaire du nanofil. Côté bandes de conduction, on obtient deux types de minimum, l'un en Γ , l'autre en $k \simeq \pm 0.8\pi/l$. Les masses effectives des électrons correspondants sont respectivement $m_{\Gamma}^* = 0.13m_0 \simeq m_T$ et $m^* = 0.55m_0$. On observe également sur ces deux types de minimum, une levée de dégénérescence provoquée par le couplage intervalles. Au lieu d'avoir deux minima dégénérés on observe un décalage de $\Delta E = 90\text{meV}$ en Γ et de $\Delta E = 30\text{meV}$ en $k \simeq \pm 0.8\pi/l$ (zones encerclées en pointillés) [13, 16].

Le mécanisme de projection ne permet pas d'obtenir tout les détails de la structure de bandes du nanofil. Notamment, il ne permet pas de connaître directement la position en énergie des deux types de minimum. En effet, les deux types de minimum dans le nanofil sont issus des même six minima du silicium massif et devrait donc a priori se retrouver à la même énergie. Mais les effets de confinement quantique présent dans le nanofil séparent ces deux minima de masses effectives différentes. En particulier dans les petits nanofils ($R = 1\text{nm}$) le véritable bas de bandes de conduction (BBC) est en Γ ⁸. L'écart en énergie (Δ) entre les deux minima dépend du rayon du nanofil [16]. Nous donnons cet écart sur la figure (Fig. 3.8).

⁷On a utilisé ici un modèle sp^3 , 3^{ème} voisins, 3 centres, orthogonal.

⁸On note que le nanofil [110] est donc un matériau à bande interdite directe contrairement au silicium massif. Toutefois cela ne veut pas forcément dire que les nanofils de silicium sont capable d'émettre de la lumière puisque les éléments de matrice optique restent nuls dans ce cas.

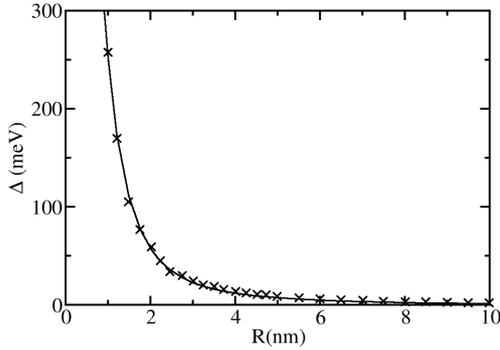


FIG. 3.8: Ecart en énergie entre les deux premiers minima de conduction dans les nanofils [110]. Pour de grands rayons l'écart tend vers 0, ce qui montre bien que c'est un effet de confinement quantique provenant de la différence de masses effectives entre ces deux minima [16].

La structure de bandes des nanofils de silicium de rayon $R = 1\text{nm}$ est donc celle d'un matériau subissant un fort effet de confinement quantique. Ceci permet d'obtenir un espacement interbandes moyen suffisamment grand pour créer en général en bord de bande interdite, une fenêtre d'énergie relativement large où une seule et unique bande électronique est disponible pour les porteurs de charges.

Pour finir l'analyse de la structure de bandes, on notera une levée de dégénérescence (notamment sur les bandes de conduction), provoquée par le couplage intervallées. Au lieu d'avoir une dégénérescence égale à 2 en Γ et en $k \simeq +0.8\pi/l$, les deux niveaux sont décalés de $\Delta E = 90\text{meV}$ en Γ et de $\Delta E = 30\text{meV}$ en $k \simeq +0.8\pi/l$. Toutefois, ce couplage intervallées dépend fortement de la surface du nanofil. Pour une autre géométrie (nanofil cubique, hexagonal etc...), ou en présence de liaisons pendantes, le couplage intervallées peut donner lieu à des levées de dégénérescence différentes. Il faut donc relativiser ces phénomènes.

Dans notre cas, nous avons pour les électrons des nanofils [110], une zone purement monobande sur $\sim 90\text{meV}$ suivi d'une zone double bande sur $\sim 170\text{meV}$ (voir Fig. 3.7). Toutefois, comme expliqué précédemment, lorsqu'on considèrera des nanofils rugueux, nous pensons que les fluctuations de surface devraient éliminer cette première zone de 90meV et nous n'obtiendrons alors qu'une unique zone double bande de largeur $90 + 170 = 260\text{meV}$. Côté trous, la zone monobande s'étale sur $\sim 110\text{meV}$. Le fort effet de confinement a son importance en terme de transport puisque si il n'y a qu'une seule bande électronique à disposition, les probabilités de diffusion interbandes sont nulles et il ne reste que les probabilités de rétro-diffusion intrabande (dans le cas où on ne considère que les collisions élastiques). Nous confirmerons cette prédiction dans les prochaines sections sur les résultats du transport diffusif.

Densité d'états

La densité d'états ou DOS (de l'anglais *density of states*) est une autre information importante sur la structure électronique d'un matériau. Elle contient en principe moins d'informations que la structure de bandes vue au paragraphe précédent puisque la DOS peut s'obtenir directement par intégration de la structure de bandes. Toutefois lorsqu'un matériau est suffisamment désordonné, il n'est plus possible de le décrire en terme de structure de bandes puisque le désordre brise la symétrie de translation et que l'on perd

automatiquement la périodicité qui justifiait l'analyse dans l'espace réciproque. Il devient alors utile de connaître la DOS du système désordonné et de la comparer avec celle du système idéal. Nous allons, dans ce paragraphe, comparer la densité d'états de nanofils de silicium rugueux avec celle du nanofil idéal.

Nous commençons par faire l'exercice simple du calcul analytique de la densité d'états pour une unique bande d'électrons libres ($E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar k v}{2}$, et $\frac{\partial E(k)}{\partial k} = \hbar v$) dans un système unidimensionnel. Cela nous donnera la forme de base de la DOS dans les nanofils. On écrit la densité d'états ($\tilde{\rho}_{1D}(E)$) à l'aide du schéma (Fig. 3.9)

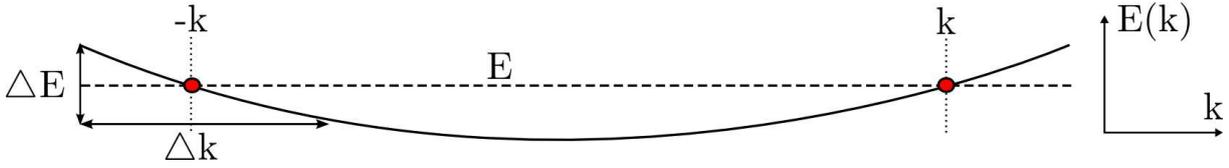


FIG. 3.9: Schéma représentant une bande électronique $E(k)$ avec les variations d'énergie ΔE et de nombre d'ondes Δk autour d'un point k (et de $-k$).

$$\tilde{\rho}_{1D}(E) = (2) \times 2\rho(k) \frac{\Delta k}{\Delta E} \quad (3.7)$$

$$\tilde{\rho}_{1D}(E) = (2) \times 2 \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\hbar v} \quad (3.8)$$

$$\tilde{\rho}_{1D}(E) = (2) \frac{L}{\pi \hbar v} \quad (3.9)$$

où les facteurs (2) proviennent de la dégénérescence de spin et où $\rho(k) = \frac{L}{2\pi}$ est la densité de nombre d'ondes k . La densité de d'états par unité de longueur⁹ (spin inclus) s'écrit donc

$$\rho_{1D} = \frac{\tilde{\rho}_{1D}}{L} = \frac{2}{\pi \hbar v} = \frac{(2m^*)^{1/2}}{\pi \hbar} (E - E_c)^{-1/2} \quad \text{pour } E > E_c \quad (3.10)$$

où E_c est l'énergie de bas de bandes de conduction (ou plus généralement l'énergie correspondant au début de la bande électronique en question).

On remarque que ρ_{1D} diverge pour $E = E_c$. Il y a donc dans la densité d'états une singularité, qu'on appelle de manière générique singularité de Van Hove. Elle est associée au début de la bande (et plus généralement à chaque énergie où l'on observe une vitesse de groupe nulle, $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k} = 0$). Puisque la structure de bandes des nanofils est une collection de bandes électroniques qui se positionnent les unes après les autres, la signature

⁹Dans le manuscrit, la densité d'états *par unité de longueur* est désignée par ρ (alors que la densité d'états est $\tilde{\rho}$). En toute rigueur ce qu'on appelle DOS ou densité d'états dans le texte, devrait donc s'appeler systématiquement DOS par unité de longueur ou densité d'états par unité de longueur, toutefois pour alléger on omet de rajouter "par unité de longueur".

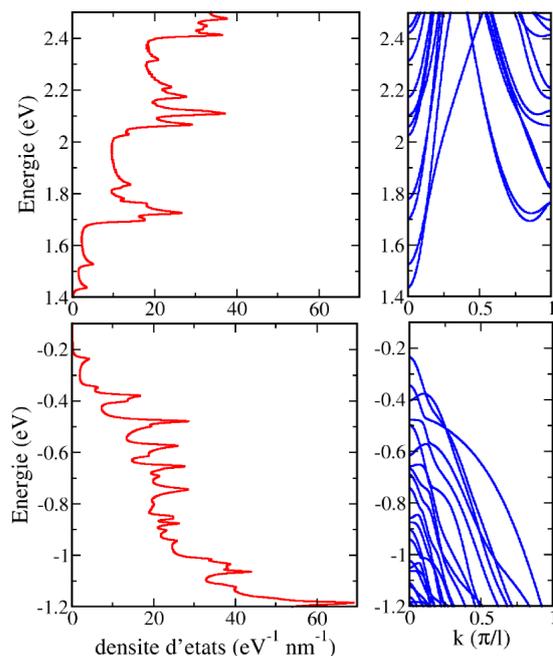


FIG. 3.10: Densités d'états et structures de bandes associées obtenues par diagonalisation du Hamiltonien, pour les électrons et les trous des nanofils de silicium [110] et de rayon $R = 1\text{nm}$. La densité d'états des nanofils idéaux présente un grand nombre de singularités de Van Hove sous la forme de pics de densité correspondant à une vitesse de groupe nulle dans la structure de bandes ($v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k} = 0$).

dans la densité d'états est un enchevêtrement de singularités de Van Hove. On le voit clairement sur la figure (Fig. 3.10) que ce soit pour les électrons ou pour les trous.

Nous ajoutons maintenant la rugosité de surface et nous regardons l'incidence de celle-ci sur la DOS des nanofils en fonction de la longueur de corrélation L_r . On compare figure (Fig. 3.11) la DOS d'un nanofil idéal à celles de deux différents nanofils rugueux ($L_r = 0.54\text{nm}$ et $L_r = 2.17\text{nm}$). On observe en premier lieu, une dégradation systématique et importante des singularités de Van Hove. Pour $L_r = 0.54\text{nm}$ la première singularité de Van Hove (encore visible et signalée par une flèche verticale.) est décalée vers les énergies plus élevées à cause de l'augmentation globale du confinement latéral dans le nanofil rugueux par rapport au nanofil idéal. Pour des valeurs de L_r de plus en plus grandes ($L_r : 1.09 \rightarrow 4.34\text{nm}$), le bas de bandes de conduction redescend vers des énergies de plus en plus basses. Ceci est dû à la dégradation et à l'étalement progressif de la densité d'états amené par l'augmentation de L_r . En effet, plus L_r augmente plus on retrouve de longues sections non rugueuse de nanofil, de sorte que le nanofil tout entier, ressemble de plus en plus à la juxtaposition de plusieurs nanofils de différents rayons. On comprend alors que la DOS totale du nanofil devient la superposition des différentes DOS correspondant à chaque rayon de nanofil possible. Si bien que pour $L_r \geq 2.17\text{nm}$, la densité d'états ne présente plus de structures fines et donc de signatures claires d'un système 1D. Par la même occasion, on crée des états localisés dans les sections de nanofil de plus grand rayon ce qui amène des états de plus basses énergies.

La rugosité, en détruisant la périodicité, entraîne donc une localisation spatiale de certains états électroniques. La présence de vrais états étendus (au sens de Bloch) disparaît. En particulier les états se trouvant au pied des singularités de Van Hove, se localisent plus facilement. Ainsi, les tout premiers états de conduction (et de valence) dans les nanofils rugueux sont en fait des états très localisés qui conduisent très mal le courant (Fig. 3.12).

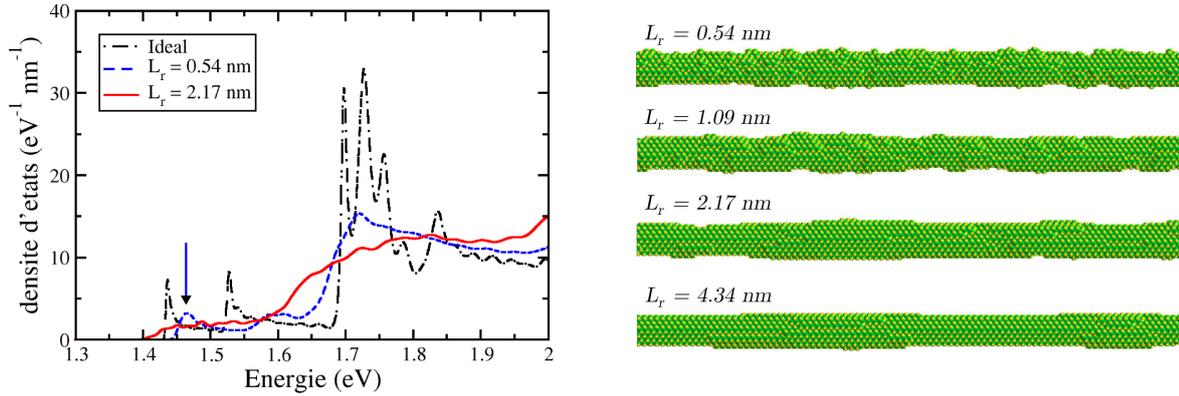


FIG. 3.11: A gauche : Densité d'états côté bandes de conduction (électrons), pour des nanofils de silicium orientés [110] et de rayon $R = 1\text{nm}$. La densité d'états pour un nanofil idéal est représentée en tirets pointillés. En tirets simples et en ligne pleine, on donne respectivement la densité d'états de nanofils rugueux avec $L_r = 0.54\text{nm}$ et $L_r = 2.17\text{nm}$. A droite : Profils de rugosité de surface de nanofils de rayon $R = 1\text{nm}$ et orientés [110] pour différentes valeurs de L_r avec $(\overline{\delta R^2})^{1/2} = 0.1\text{nm}$.

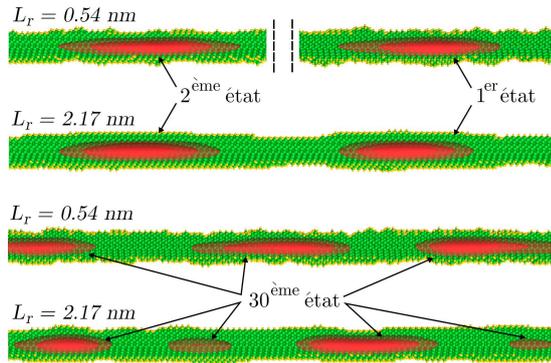


FIG. 3.12: Surfaces d'isoprobabilité de présence des différents états de conduction dans des nanofils rugueux ($L_r = 0.54\text{nm}$ et $L_r = 2.17\text{nm}$) orientés [110]. Les premiers états de conduction sont très localisés que cela soit pour $L_r = 0.54\text{nm}$ ou $L_r = 2.17\text{nm}$ (avec toutefois une extension légèrement plus grande pour $L_r = 0.54\text{nm}$). Ces états ont tendance à se localiser dans les zones du nanofil où le rayon moyen est plus grand car le confinement y est plus faible. Les états de plus haute énergie (par exemple le 30^{ème} état) sont en général plus délocalisés que les premiers états.

3.3.2 Transport diffusif

Nous passons désormais à l'étude du transport de charge. Nous allons analyser les propriétés de transport¹⁰ des nanofils de silicium [110] étudiés aux paragraphes précédents et nous tenterons de les relier aux caractéristiques de la structure électronique. Avant de commencer nous rappelons brièvement ce que nous avons vu au chapitre 2

¹⁰Les résultats sont issus d'un moyennage sur 5 à 10 réalisations du désordre et chaque réalisation est calculée à partir de 8 états de phase aléatoires. Nous avons vérifié que la convergence des résultats était atteinte avec ce nombre de réalisations et d'états de phase aléatoire.

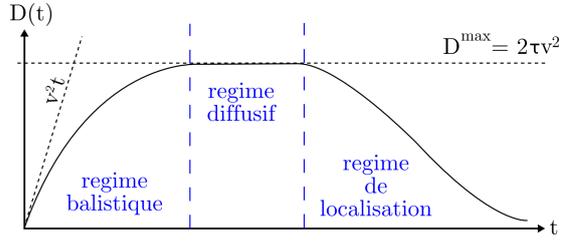


FIG. 3.13: Evolution temporelle de la diffusivité $D(t)$. Aux temps courts, on observe le régime balistique où $D(t) \propto v^2 t$. Aux temps intermédiaires, on atteint le régime diffusif $D(t) = D^{\max} = 2\tau v^2$. Aux temps plus longs, si le transport reste cohérent, on entre dans le régime de localisation et $D(t)$ décroît.

(Sec. 2.3) sur le comportement temporel de la diffusivité $D(t)$ (Fig. 3.13). En particulier nous avons vu qu'il existe 3 types de régimes de transport fondamentaux : le régime balistique (aux temps courts)¹¹, le régime diffusif (aux temps intermédiaires)¹² et le régime de localisation (aux temps longs, en régime cohérent et dans certaines conditions). Aux temps courts, la diffusivité donne accès à la vitesse balistique (v) des porteurs de charges. Lorsque le régime diffusif est atteint, la diffusivité sature à D^{\max} , ce qui nous permet d'extraire les quantités telles que le libre parcours moyen (l), la conductivité semi-classique (σ_{sc}) et la mobilité (μ). Finalement, si le transport reste cohérent, la décroissance de $D(t)$ peut confirmer la présence d'interférences quantiques qui mènent à un régime de localisation dans la limite thermodynamique ($t \rightarrow \infty$). En l'absence de ces interférences quantiques, autrement dit en présence d'un mécanisme brisant la cohérence de phase des électrons, on conserve un transport diffusif. Dans ce cas, la diffusivité $D(t)$ sature aux temps longs à une valeur constante inférieure ou égale à D^{\max} .

Conductivité

Comme expliqué au chapitre 2, la conductivité est la quantité centrale du modèle de Kubo-Greenwood. La conductivité en régime diffusif et à température ambiante ($\sigma_{sc\ 300K}$) caractérise la réponse d'un matériau lorsqu'on lui applique un champ électrique. Pour les systèmes unidimensionnels σ_{sc} s'exprime en S.m (Siemens.mètre)¹³ (voir Tab. 2.1). Nous rappelons également que la conductivité donne accès à la résistivité ($\rho_{sc} = \frac{1}{\sigma_{sc}}$) ainsi qu'à la conductance (valable en régime diffusif; $G = \sigma_{sc}/L$). Nous donnons (Fig. 3.14) le comportement de $\sigma_{sc\ 300K}$ en fonction de l'énergie (E) et également en fonction de la densité de porteurs (n_{300K}) en échelle *log-log*. La température a été prise en compte au travers de la fonction de distribution de Fermi Dirac (voir Eq. 2.50).

¹¹Le régime balistique est également possible aux temps longs pour des systèmes non désordonnés.

¹²Le régime diffusif est également accessible (stable) aux temps longs si le transport des électrons devient incohérent. Cela suppose qu'il existe un mécanisme de décohérence.

¹³On trouve aussi régulièrement dans la littérature la conductivité exprimée en S.cm ou encore $\Omega^{-1}.cm$. Pour les systèmes 3D, la conductivité s'exprime en $S.cm^{-1}$ (ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$). Pour le cas des nanofils, il s'agit d'un système quasi-1D qui tend vers un système 3D quand on augmente progressivement sa section transverse (S). Il est alors possible d'exprimer la conductivité du nanofil comme celle d'un matériau 3D :

$$\sigma_{sc\ 3D}^{nanofil} = \frac{\sigma_{sc\ 1D}^{nanofil}}{S}.$$

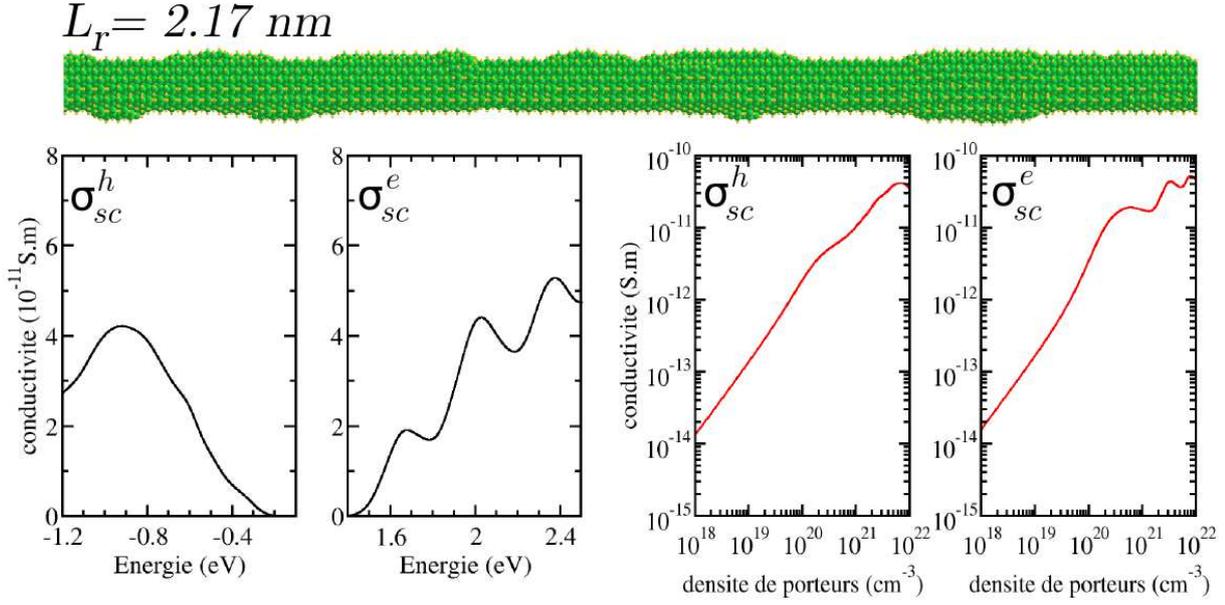


FIG. 3.14: Conductivité des trous (σ_{sc}^h) et des électrons (σ_{sc}^e) à température ambiante (300°K) pour des nanofils rugueux ($L_r = 2.17\text{nm}$) orientés [110] en fonction de l'énergie de Fermi (à gauche) et en fonction de la densité de porteurs de charge (à droite) (en échelle *log-log*).

$$\sigma_{scT}(E_F) = -\frac{e^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{\partial f(E - E_F)}{\partial E} \rho(E) D^{max}(E) \quad (3.11)$$

$$n_T(E_F) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E - E_F) \rho(E) \quad (3.12)$$

On observe tout d'abord sur le premier graphique ($\sigma_{sc\ 300K}(E)$) que globalement, la conductivité augmente avec l'énergie. En fait, la conductivité augmente surtout avec le nombre de porteurs de charge (n_{300K}). Notamment, on observe que $\sigma_{sc\ 300K}$ dépend linéairement de la densité de porteurs de charge pour $n_{300K} \lesssim 10^{20}\text{cm}^{-3}$. D'où l'idée de découpler l'impact du désordre lui-même et celui de la densité de porteurs sur le transport, en calculant la mobilité $\mu = \frac{\sigma_{sc}}{ne}$ (voir aussi Eq. 2.4).

Mobilité

La mobilité (μ) est une des quantités clef pour évaluer l'efficacité d'un dispositif en terme de transport. Sa définition a été donnée section (Sec. 2.3.2, Eq. 2.68). Nous avons extrait cette quantité de nos simulations et nous reportons sur la figure (Fig. 3.15) la mobilité des trous (μ^h) et la mobilité des électrons (μ^e) en fonction de l'énergie et de la

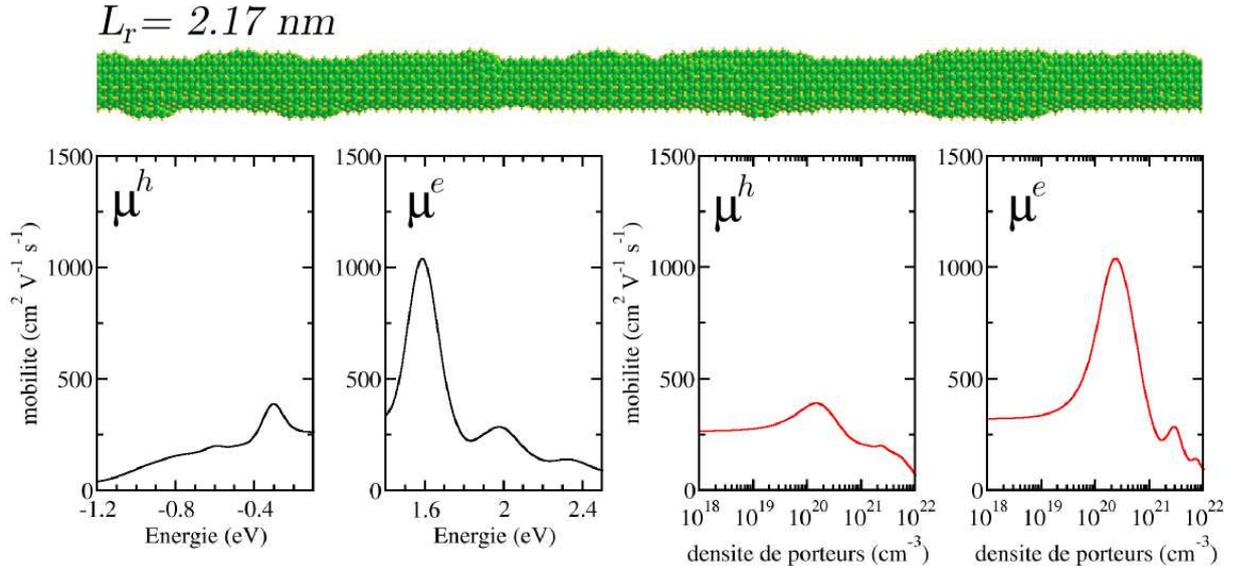


FIG. 3.15: Mobilité des trous (μ^h) et des électrons (μ^e) à température ambiante (300°K) pour des nanofils rugueux ($L_r = 2.17\text{nm}$) orientés [110] en fonction de l'énergie de Fermi (à gauche) et en fonction de la densité de porteurs de charge (à droite).

densité de porteurs. La mobilité a été calculée à température ambiante ($T = 300^\circ\text{K}$) par

$$\mu_T(E_F) = \frac{\sigma_{sc} T(E_F)}{n_T(E_F) e} \quad (3.13)$$

Dans les semiconducteurs, et d'après ce qu'on a pu voir dans le paragraphe précédent, on s'attend à obtenir une mobilité à température ambiante ($\mu_{300\text{K}}$) à peu près constante dans la limite de faible densité de porteurs ($n_{300\text{K}} < 10^{18} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$). Par exemple lorsque le niveau de Fermi (E_F) se trouve dans la bande interdite, proche des premières bandes de conduction, la mobilité $\mu_{300\text{K}}^e$ prend une valeur de référence pour le dispositif. A plus haute densité de porteurs (à plus haute énergie), la mobilité peut augmenter ou diminuer mais ces densités de porteurs de charge sont plus difficilement accessibles expérimentalement. On observe ces tendances sur la figure (Fig. 3.15). La mobilité à faible densité de porteurs est à peu près similaire pour les électrons et pour les trous ($\mu^e = 320 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\mu^h = 260 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). A plus haute densité, on observe un pic de la mobilité qui est bien plus élevé pour les électrons ($\mu_{max}^e = 1040 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) que pour les trous ($\mu_{max}^h = 390 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Ces observations peuvent s'expliquer à partir de la structure électronique.

En effet pour commencer, les masses effectives des électrons et des trous en BBC et SBV¹⁴ des nanofils [110] sont sensiblement identiques ($m_e^* \simeq 0.13m_0$, $m_h^* \simeq 0.18m_0$). Si on utilise un modèle simpliste comme celui de Drude, la mobilité issue du transport dans une

¹⁴BBC : bas de bandes de conduction, SBV : sommet de bandes de valence.

unique bande électronique parabolique s'écrit $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$. La mobilité est donc dans ce cas inversement proportionnelle à la masse effective. Pour des temps de diffusion (τ) et des masses effectives (m^*) similaires on obtient alors à peu près la même mobilité.

Le temps de diffusion τ varie avec l'énergie E . En fait, le temps de diffusion est proportionnel aux possibilités de diffusion offertes par la structure électronique. Très proche du BBC (ou du SBV), il y a beaucoup d'états disponibles (singularité de Van Hove dans la DOS, voir Fig. 3.10), τ n'est donc en principe pas très élevé. Puis quand on s'éloigne du BBC (ou du SBV), la densité d'états diminue (minium local dans la DOS) et τ devrait donc augmenter. C'est précisément à cette énergie qu'on observe un pic pour la mobilité ($E \sim 1.6\text{eV}$ pour les électrons, $E \sim -0.3\text{eV}$ pour les trous). Toutefois, nous avons vu que pour les électrons il y avait deux bandes de conduction (précisément une zone double bande de $\sim 260\text{meV}$). On devrait donc s'attendre à des phénomènes de diffusion interbandes du côté des électrons, pénalisant le transport de ces derniers (à cause de la diminution de τ). Mais il semble d'après les observations, même si cela reste hypothétique, que le couplage entre les deux bandes de conduction quasi-dégénérées est très faible. Dans ces conditions, le pic de mobilité des électrons va en effet être plus élevé que celui des trous car la largeur de la fenêtre d'énergie double bande des électrons (260meV) est plus grande que la fenêtre d'énergie monobande des trous (110meV). Pour les nanofils rugueux, le mélange de bandes dû aux différents rayons présents dans le nanofil est néfaste pour le transport car il augmente les mécanismes et les probabilités de diffusion. C'est pourquoi, plus la fenêtre d'énergie monobande est large plus on a de chance de conserver un faible taux de diffusion et donc une meilleure mobilité.

Pour des énergies encore plus élevées ($E > 1.6\text{eV}$ pour les électrons et $E < -0.3\text{eV}$ pour les trous), on commence à avoir plusieurs bandes électroniques et donc une probabilité de diffusion accrue, ce qui fait chuter la mobilité. De plus on récupère des bandes électroniques avec des masses effectives différentes et potentiellement plus lourdes (par exemple pour les électrons la masse effective du second minimum est de $0.55m_0$).

La mobilité calculée ici, ne rend compte que des effets de rugosité de surface. En pratique, il n'existe pas qu'un seul type de désordre dans un système et la mobilité totale (μ_{tot}) regroupe les contributions de chaque désordre (rugosité, dopants, défauts structuraux, etc...). On ne peut donc pas comparer directement la mobilité issue de ces simulations avec les valeurs de référence pour le silicium. Toutefois, à basse température (afin d'éliminer les phonons), dans des nanofils de petit diamètre, d'une grande pureté cristalline, et pour une concentration d'impuretés pas trop élevée, la principale limitation au transport devrait être la rugosité; on a ainsi $\mu_{tot} \simeq \mu_{rug}$.

Pour vérifier cela, nous avons fait une courte étude où nous avons fait varier quelque peu le rayon moyen du nanofil par rapport au rayon moyen $R_0 = 1\text{nm}$ utilisé jusqu'à présent. Nous avons en particulier calculé les propriétés de transport de nanofils [110] de rayon $R_0 = 0.5\text{nm}$ et $R_0 = 1.5\text{nm}$. Les mobilités mesurées sur ces nanofils sont reportées sur le tableau (Tab. 3.1). Comme c'était prévisible, pour un même profil de rugosité ($L_r = 2.17\text{nm}$ et $(\overline{\delta R^2})^{1/2} = 0.1\text{nm}$), plus le rayon est petit plus l'impact de la rugosité augmente et plus la mobilité diminue. On note que pour un rayon moyen $R_0 = 1.5\text{nm}$, les mobilités des électrons et des trous dépassent allègrement les $10^3\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. On peut donc en conclure que pour de tels profils de rugosité, la contribution de la rugosité de surface sur les valeurs de mobilité n'est plus la contribution la plus limitante. D'autres

rayon moyen R_0	0.5nm	1nm	1.5nm
μ^e ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	100	320	1760
μ^h ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	80	260	2280

TAB. 3.1: Mobilités des électrons (μ^e) et des trous (μ^h) à température ambiante pour différents rayon moyen (R_0) de nanofils [110] et pour un profil de rugosité : $L_r = 2.17\text{nm}$ et $(\overline{\delta R^2})^{1/2} = 0.1\text{nm}$.

mécanismes de diffusion sont susceptibles de pénaliser plus fortement le transport comme par exemple les impuretés à l'intérieur et dans l'environnement proche du nanofil.

Nous avons également fait une autre étude où cette fois nous avons fait varier le profil de rugosité en variant L_r . Comme annoncé dans l'introduction de cette section (Sec 3.3), nous avons pris pour L_r les valeurs suivantes : $L_r = [0.54, 1.09, 2.17, 3.25, 4.34]\text{nm}$. Nous donnons les mobilités des trous et des électrons à température ambiante en fonction de L_r sur la figure (Fig. 3.16).

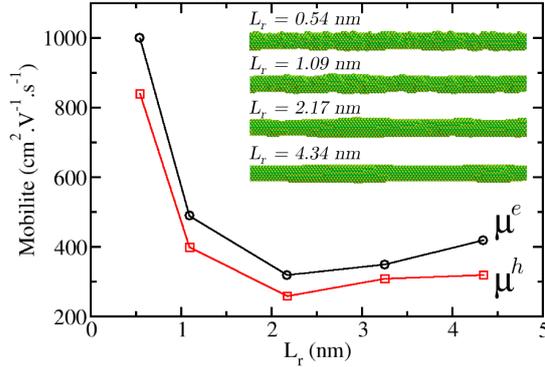


FIG. 3.16: Mobilité des électrons (μ^e) et des trous (μ^h) à température ambiante pour différents profils de rugosité, $L_r = [0.54, 1.09, 2.17, 3.25, 4.34]\text{nm}$ et pour des nanofils orientés [110] de rayon moyen $R_0 = 1\text{nm}$.

On remarque tout d'abord que le comportement en fonction du paramètre L_r est identique des deux côtés de la bande interdite. Notamment on observe que la mobilité des trous reste toujours légèrement plus faible que celle des électrons. Ensuite, on note que les courbes de mobilités présentent un minimum local pour $L_r \simeq 2.17\text{nm}$, ce qui signifie que ce profil de rugosité est celui qui dégrade le plus le transport électronique. De plus les meilleures mobilités sont obtenues pour la plus petite valeur de L_r ($L_r = 0.54\text{nm}$).

A première vue cela peut sembler contre-intuitif, puisque visuellement (insert Fig. 3.16 ou Fig. 3.11) le profil pour $L_r = 0.54\text{nm}$ semble être le plus rugueux. En fait, comme nous l'avons vu sur les densités d'états (Fig. 3.11), lorsqu'on augmente L_r le mélange des bandes électroniques est de plus en plus grand, ce qui a tendance à lisser la DOS et à créer des états localisés. Les électrons ont donc plus de facilités à se localiser dans les nanofils rugueux de paramètre $L_r = 2.17\text{nm}$ que ceux de paramètre $L_r = 0.54\text{nm}$. Dans un nanofil $L_r = 2.17\text{nm}$ on peut distinguer, plus facilement que dans un nanofil $L_r = 0.54\text{nm}$, des sections de plus grand rayon, où les électrons préféreront se loger. Dans un nanofil

$L_r = 0.54\text{nm}$, les variations sont en fait trop rapides par rapport à la longueur d'onde de Fermi de l'électron, ce qui l'empêche de se localiser précisément. Pour $L_r = 2.17\text{nm}$ la localisation est par contre très efficace.

Quand on continue d'augmenter L_r , on continue de localiser les électrons dans les sections plus large, sauf que ces sections sont de plus en plus longues, rendant à l'électron une extension longitudinale plus grande. C'est pourquoi les mobilités remontent doucement pour des valeurs de $L_r > 2.17\text{nm}$. Pour de très grandes valeurs de L_r ($L_r \sim L$), on devrait retrouver des fonctions d'ondes très étendues et donc un transport de meilleure qualité. Grâce à l'analyse de la structure électronique, nous sommes parvenus à expliquer pourquoi les nanofils *très rugueux* en apparence peuvent conduire mieux le courant que des nanofils moyennement rugueux.

Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen donne également une idée des propriétés de transport d'un matériau puisqu'il s'agit de la longueur caractéristique du régime diffusif. Il représente la distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions. Nous avons calculé le libre parcours moyen des trous ($l^h(E)$) et celui des électrons ($l^e(E)$) avec la méthode de Kubo-Greenwood à l'aide du calcul de D^{max} ¹⁵. Sur la figure (Fig. 3.17), nous avons tracé $l^h(E)$ et $l^e(E)$ pour des nanofils [110] de rayon moyen $R_0 = 1\text{nm}$ et pour $L_r = 2.17\text{nm}$. Comme pour la conductivité et la mobilité, nous donnons le libre parcours moyen en fonction de l'énergie (E) et de la densité de porteurs (n). Toutefois, nous travaillons ici à température nulle ($T = 0^\circ\text{K}$). La fonction de Fermi-Dirac n'intervient pas dans le calcul du libre parcours moyen élastique l_{el} contrairement à σ_{sc} et μ ¹⁶.

Sur la figure (Fig. 3.17), nous remarquons tout d'abord que les courbes de libre parcours moyen sont bien moins lisses que celles de σ_{sc} ou μ . En effet, puisque nous sommes à $T = 0^\circ\text{K}$ on ressent finement les détails de la structure électronique sous-jacente. Nous observons notamment plusieurs pics qui se succèdent sur les courbes $l(E)$. Comme pour la mobilité, nous allons les relier à la structure de bandes du nanofil idéal.

Pour les électrons nous avons un premier pic en $E \simeq 1.6\text{eV}$ avec $l_{max}^e \simeq 40\text{nm}$. Ce pic correspond au transport double bande vu au paragraphe précédent. Ensuite, pour $E \in [1.7, 1.9]\text{eV}$, l'apparition de nouvelles bandes électroniques a pour effet de diminuer le temps de diffusion (τ) (augmentation des probabilités de diffusion interbandes) et également du libre parcours moyen (l). Le second pic de l^e à $E \simeq 2\text{eV}$ correspond à un minimum local de la DOS ($E \simeq 1.95\text{eV}$, Fig. 3.10). Puis le troisième pic de l^e à $E \simeq 2.35\text{eV}$ s'associe encore une fois au minimum local de la DOS à approximativement la même énergie.

Pour l^h , l'analyse est plus compliquée car les bandes sont plus proches les unes des autres et le mélange induit par la rugosité est donc plus efficace. Seul le premier pic est net ($E \simeq -0.3\text{eV}$). La diminution globale de l^h dans l'intervalle d'énergie $E \in [-0.8, -1.2]\text{eV}$ correspond à l'augmentation continue du nombre d'états disponibles pour les mécanismes de diffusion (Fig. 3.10) dans ce même intervalle.

Lorsqu'on regarde maintenant les courbes de $l(n)$, on remarque que le libre parcours

¹⁵Nous avons vu section (Sec. 2.3.2) que $D^{max} = 2\tau v^2 = 2lv$.

¹⁶En revanche, le libre parcours moyen inélastique (l_{in}) dépend de la température.

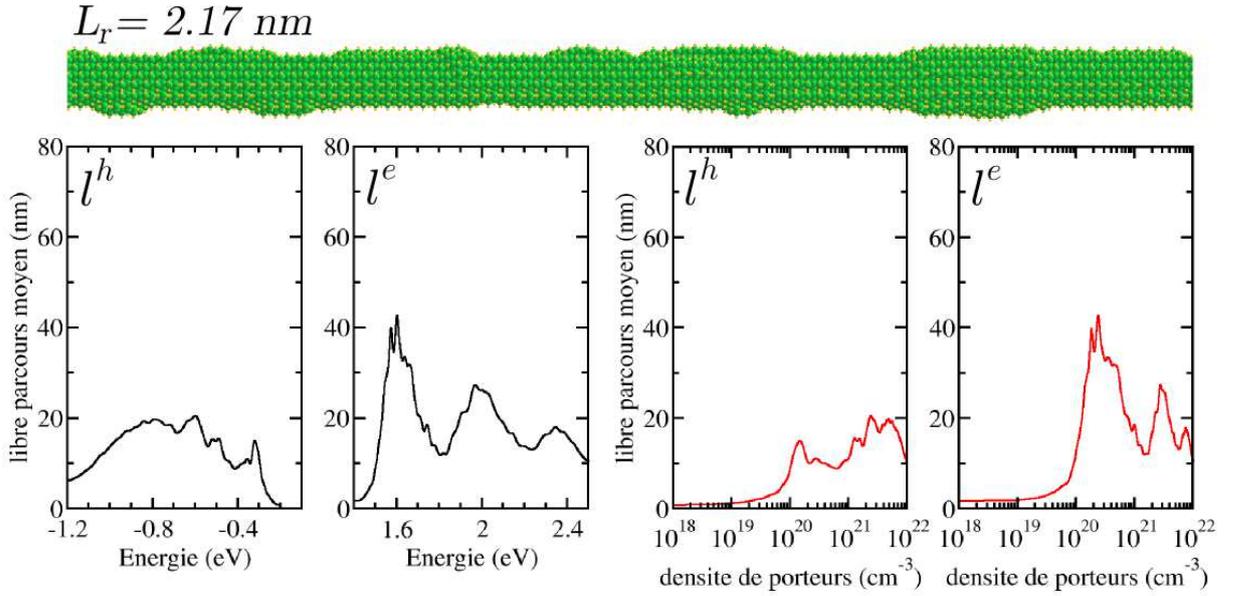


FIG. 3.17: Libre parcours moyen des trous (l^h) et des électrons (l^e) pour des nanofils rugueux ($L_r = 2.17 \text{ nm}$) orientés [110] en fonction de l'énergie de Fermi (à gauche) et en fonction de la densité de porteurs de charge (à droite).

moyen est très faible ($l \leq 5 \text{ nm}$) et à peu près constant pour des densités de porteurs $n < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. On retrouve ici une analogie avec la mobilité. Ce faible libre parcours moyen souligne l'impact important de la rugosité de surface sur le transport électronique dans les nanofils de silicium de petits diamètres. Pour obtenir de bonnes propriétés de transport dans les nanofils et bénéficier efficacement de l'effet de confinement quantique il faut donc monter à des densités de porteurs assez élevées.

3.3.3 Phénomènes de localisation

Les phénomènes de localisation qui se produisent à basse température peuvent être perçus de deux façons. La première a déjà été évoquée lorsque nous avons discuté de la structure électronique et en particulier de la DOS des nanofils rugueux. Nous avons expliqué à ce moment, qu'avec la rugosité les électrons se localisaient spatialement dans les sections de nanofils de rayons plus larges. Cette vision de la localisation montre que le désordre, détruisant la périodicité, empêche l'existence d'ondes de Bloch et engendre une extension limitée (et parfois discontinue) de la fonction d'onde de l'électron. Ce point de vue passe par une analyse en terme de structure électronique. Un autre point de vue, en terme de propagation cette fois, peut être adopté. Ainsi la communauté du transport électronique mésoscopique perçoit plutôt la localisation comme l'interférence quantique des différents chemins possibles pour un électron se déplaçant et subissant des collisions provoquées par le désordre présent dans le système. On utilise alors des représentations

diagrammatiques pour classifier les différents types de chemins. Parmi eux, on trouve le coopéron dont on peut montrer qui est à l'origine de la localisation dite faible. Notamment la contribution du coopéron double la probabilité de retour à l'origine. L'existence d'interférences quantiques n'est possible que dans des conditions de cohérence de phase de l'électron. C'est pourquoi à température finie on perd généralement rapidement les phénomènes de localisation par l'introduction de mécanismes brisant la cohérence de phase.

Longueur de localisation

A partir des simulations du transport effectuées à $T = 0^\circ\text{K}$, il est possible d'observer les effets de la localisation des paquets d'ondes. En effet, nous avons vu (Fig. 3.13 et Sec. 2.3.3), que le régime de localisation se traduit par une décroissance continue aux temps longs de la diffusivité ($D(t)$).

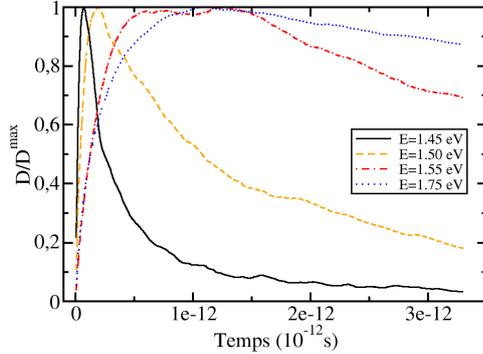


FIG. 3.18: Diffusivité normalisée à son maximum (D/D^{max}) des électrons à température nulle pour un nanofil rugueux ($L_r = 2.17\text{nm}$) orienté [110] en fonction du temps et de l'énergie de Fermi.

Nous observons clairement cette décroissance pour les nanofils rugueux. De plus, nous observons ce comportement pour toutes les énergies. Un exemple est présenté sur la figure (Fig. 3.18). Ce résultat est en accord avec la théorie de la loi d'échelle qui prédit que tout état électronique d'un système unidimensionnel désordonné est localisé quelle que soit son énergie et quelle que soit la force du désordre. En d'autres termes, il n'existe plus d'états étendus (parfaitement délocalisés) dans le système. Toutefois un état peut être localisé sur une longueur plus ou moins longue et apparaître comme *quasi-délocalisé* sur une échelle plus petite. La longueur qui caractérise cette extension du paquet d'ondes est appelée longueur de localisation (ξ). Cette dernière varie en fonction de l'énergie de sorte que, les effets de localisation ne se font pas ressentir de façon identique dans tout le spectre. Certains électrons sont plus localisés que d'autres. Pour mesurer la longueur de localisation du point de vue du transport mésoscopique, on utilise des simulations de type Landauer-Büttiker (Ces calculs ont été effectués par Martin Persson, postdoctorant au sein du groupe en charge de cette méthode [13]). En effet, La longueur de localisation s'extrait à partir de l'analyse d'échelle de la conductance de Landauer-Büttiker par la relation [17]

$$\langle \ln (g(E, L)) \rangle = \frac{-2L}{\xi(E)} \quad (3.14)$$

où g est la conductance adimensionnée ($g = G/G_0$, avec $G_0 = 2e^2/h$ le quantum de conductance) et où $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne configurationnelle. Nous avons vu que la conductance, en dehors du régime diffusif, n'est pas parfaitement décrite par la méthode Kubo-Greenwood, c'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser la conductance calculée avec la méthode de Landauer-Büttiker. Dans cette méthode on considère explicitement un nanofil contacté à des réservoirs. Les contacts définissent la longueur L du nanofil. De plus, dans cette méthode on calcule la transmission d'une électrode de contact à l'autre, autrement dit on calcule directement la conductance (G) [8, 14, 18, 19].

Quand on trace $\langle \ln(g(E, L)) \rangle$ en fonction de L on obtient donc, en régime de localisation ($L > l$), une dépendance linéaire de pente négative inversement proportionnelle à la longueur de localisation. Pour mesurer précisément la pente il faut faire la moyenne statistique ($\langle \dots \rangle$) sur un grand nombre de réalisations du désordre. Nous montrons figure (Fig. 3.19) la dépendance en énergie de la longueur de localisation ξ calculée dans les nanofils rugueux ($L_r = 2.17\text{nm}$) ainsi que $\langle \ln(g(E = 1.55\text{eV}, L)) \rangle$ en insert.

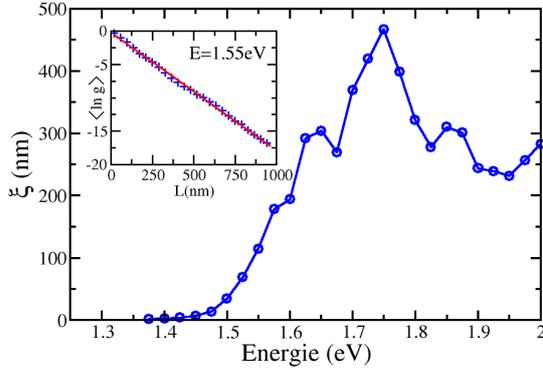


FIG. 3.19: Longueur de localisation (ξ) des électrons à température nulle pour un nanofil rugueux ($L_r = 2.17\text{nm}$) orienté [110] en fonction de l'énergie de Fermi. En insert, on donne $\langle \ln g(L) \rangle$ pour $E = 1.55\text{eV}$. On observe parfaitement la décroissance linéaire de $\langle \ln g(L) \rangle$ qui permet de calculer ξ .

Relation de Thouless

Les phénomènes de localisation électronique, même s'ils sont plus ou moins décrits par la théorie, restent peu explorés expérimentalement. En fait, même du point de vue fondamental, il est difficile d'être bien prédictif sur ces phénomènes. Il existe toutefois une relation bien connue, il s'agit de la relation de Thouless. La formule de Thouless relie la longueur de localisation (ξ) au libre parcours moyen (l) [17, 20, 21].

$$\xi(E) \simeq 2(N_{\perp}(E) + 1)l(E) \quad (3.15)$$

où N_{\perp} est le nombre de canaux de conduction disponibles à l'énergie E ¹⁷. Il devient alors possible dans certaines mesures, d'anticiper la valeur de ξ en utilisant la valeur de l . On peut même prévoir la longueur de localisation semi-analytiquement puisqu'en utilisant des approches de type règle d'or de Fermi, on peut calculer le libre par-

¹⁷Pour vérifier l'équation (Eq. 3.15), nous avons utilisé le libre parcours moyen calculé par la méthode de Kubo-Greenwood et la longueur de localisation obtenue avec la méthode de Landauer-Büttiker. En principe il faut utiliser le libre parcours moyen issue du calcul de Landauer-Büttiker. Ici, pour utiliser l_{KUBO} nous avons pris garde aux définitions du libre parcours moyen donné dans la référence [17], c'est pourquoi il y a un facteur 2 qui apparaît dans la formule.

cours moyen. Toutefois, les approximations ainsi que le cadre utilisé pour l'établissement de la relation de Thouless peuvent limiter son application à des systèmes académiques ou faiblement désordonnés (en tout cas pour des désordres qui modifient peu la structure électronique). L'utilisation de la relation de Thouless pour des systèmes réalistes n'est pas forcément adéquate. De plus nous avons déjà vu que la rugosité considérée dans cette étude a un impact relativement fort. Nous avons tenté malgré tout de vérifier pour les électrons si cette relation de Thouless était vérifiée.

Nous comparons sur la figure (Fig. 3.20), les quantités $\frac{\xi}{2l}$ et $N_{\perp} + 1$. Le calcul du nombre de canaux de conduction N_{\perp} , est effectué à partir de la structure de bandes de conduction du nanofil idéal (sans désordre) de rayon $R_0 = 1\text{nm}$. Toutefois, on peut voir le nanofil rugueux comme la juxtaposition de nanofils de différents rayons R_0 . Il n'est donc pas clair qu'il faille choisir de faire le calcul de N_{\perp} uniquement pour le rayon moyen $R_0 = 1\text{nm}$. Par ailleurs, si il est effectivement possible d'identifier un nombre précis de canaux de conduction en fonction de l'énergie pour le nanofil idéal, cela devient difficile voir impossible pour un nanofil rugueux. En effet, comme le montre la DOS des nanofils rugueux, les singularités de Van Hove, associées à l'ouverture de chaque nouveau canal de conduction, s'estompent. Il est évident que le désordre de rugosité de surface que nous avons appliqué, est plus qu'une faible variation du potentiel de confinement. La pertinence de la relation de Thouless dans ce cas de figure se pose et il n'est donc pas certain que cette dernière soit encore valide dans ces conditions de fort désordre. On observe quand même que la relation de Thouless ainsi calculée, est presque vérifiée à basse énergie. Toutefois, pour des énergies élevées ($E > 1.7\text{eV}$) l'accord entre les résultats et la relation de Thouless n'est effectivement plus correct. Des écarts avec la relation de Thouless ont également été reportés dans des études fondamentales du transport électronique avec la présence d'un champ magnétique [22].

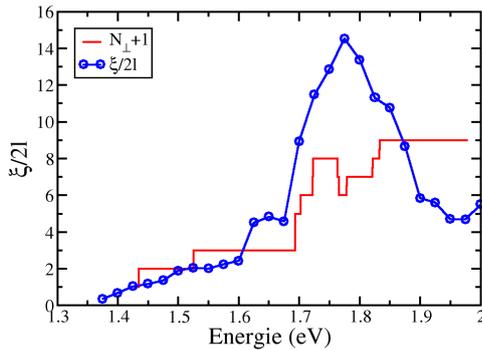


FIG. 3.20: Tentative de vérification de la relation de Thouless ($\xi(E) \simeq 2(N_{\perp}(E) + 1)l(E)$) pour les électrons de nanofils rugueux ($L_r = 2.17\text{nm}$) orientés [110] en fonction de l'énergie de Fermi E .

3.4 Etude de l'impact de l'orientation cristalline sur le transport

Nous nous intéresserons dans cette section à l'influence de l'orientation cristalline des nanofils de silicium sur le transport électronique [23]. Nous l'avons vu avec le cas des

nanofils orientés [110], la structure électronique du nanofil peut s'expliquer à partir d'un mécanisme de projection de la zone de Brillouin du silicium massif sur l'axe du nanofil. Selon le choix de cet axe on peut s'attendre à obtenir des nanofils de structures électroniques très différentes [24] puisque la structure de bandes du silicium massif est très anisotrope (Fig. 2.3). Nous avons montré également que les propriétés de transport s'interprètent à l'aide de la structure électronique. Il paraît donc judicieux de s'intéresser à différentes orientations de nanofils et de vérifier si une orientation est plus favorable qu'une autre. De plus expérimentalement, on observe plusieurs orientations de nanofils selon la méthode utilisée pour les obtenir et selon le diamètre des nanofils. Par exemple pour la méthode VLS, une étude montre que, pour des raisons de minimisation d'énergie de surface [25], l'orientation préférentielle des nanofils de silicium de rayon $R < 10\text{nm}$ est l'orientation [110] tandis que pour des nanofils de rayon plus grand c'est l'orientation [111] qui est prédominante [26, 27, 28] (Fig. 3.21). Pour les nanofils obtenus par gravure de plaques de silicium, l'orientation des nanofils dépend de l'orientation de la plaque. En général, il s'agit de plaques orientées (100), on obtient donc plutôt des nanofils orientés [100] ou [110].

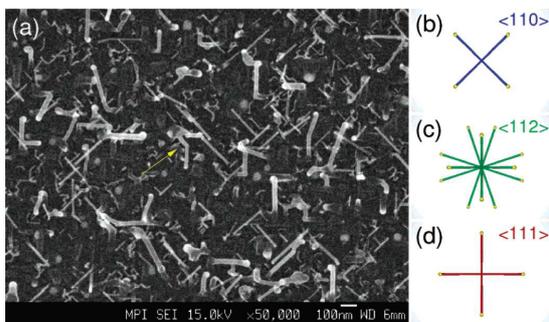


FIG. 3.21: (a) : Image SEM (vue de dessus) de nanofils obtenus par méthode VLS sur un substrat de silicium (100). (b),(c),(d) : représentation schématique de nanofils orientés selon différents axes, vus de dessus par rapport à un substrat (100).

Nous nous sommes donc intéressés à trois orientations [100], [110] et [111] et nous avons étudié le transport avec un profil de rugosité similaire à l'étude précédente $L_r = 2.17\text{nm}$ et $(\delta\hbar^2)^{1/2} = 0.1\text{nm}$. Nous allons voir quelles sont les structures électroniques de ces différents nanofils et nous déterminerons la meilleure orientation pour le transport d'électrons et de trous.

3.4.1 Structure électronique

Structure de bandes et densité d'états

Nous reportons sur la figure (Fig. 3.22) la structure de bandes de nanofils [100], [110] et [111] ainsi que les densités d'états associées. Nous voyons tout de suite que la structure de bandes dépend fortement de l'orientation cristalline du nanofil.

Quelques spécificités des premières bandes, comme la masse effective et la dégénérescence prévue par le mécanisme de projection, sont reportées dans le tableau (Tab. 3.2). On observe une grande variabilité des masses et des dégénérescences entre les différentes orientations de nanofils de silicium. Ces écarts sont liés à l'anisotropie de la structure électronique du silicium massif.

Comme nous l'avons déjà vu, le silicium massif possède 6 minima de conduction, autour de $\pm 0.85\Gamma X$ (ΓX étant un axe de la zone de Brillouin correspondant à une des 6

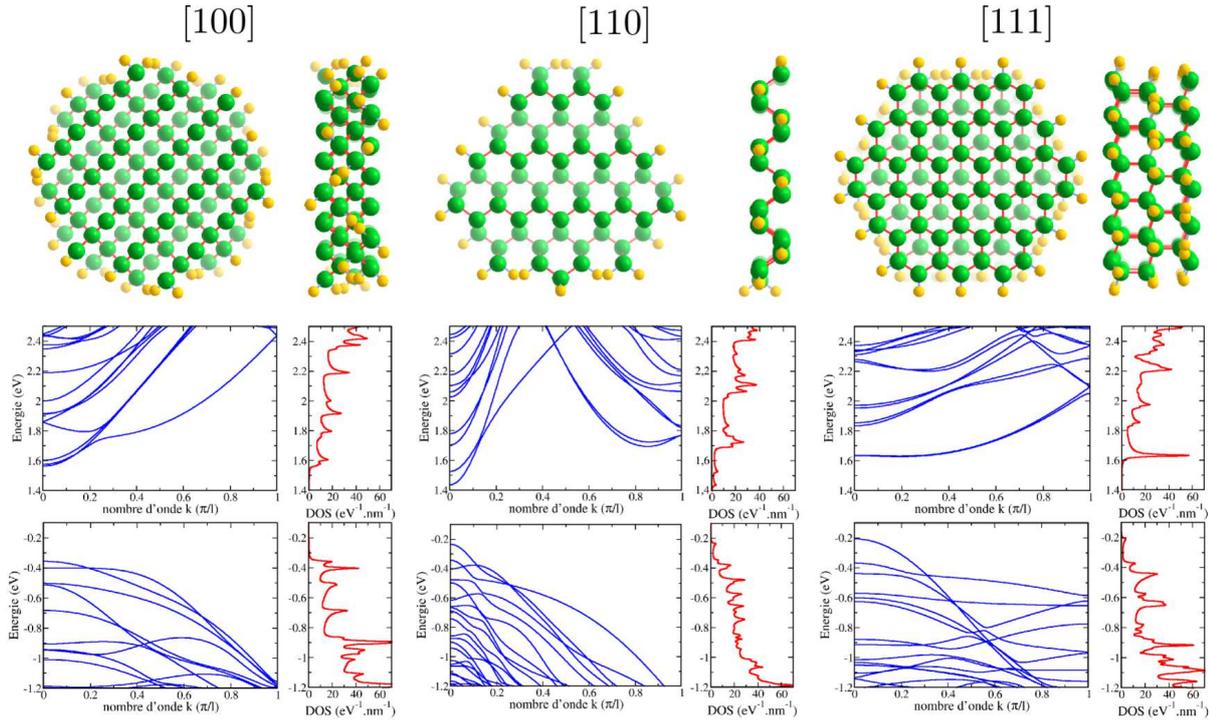


FIG. 3.22: Structures de bandes et densités d'états associées, de nanofils de silicium orientés [100], [110] et [111] et de rayon $R = 1\text{nm}$. En haut une vue de coupe et de profil des différentes cellules unités des nanofils, au centre la structure de bandes et la densité d'états de conduction, en bas la structure de bandes et la densité d'états de valence.

	[100]	[110]	[111]
masse des électrons	$0.30 m_0$	$0.13 m_0$	$0.96 m_0$
dégénérescence prévue BBC	4 (Γ)	2 (Γ)	6 ($\pm 0.2\pi/l$)
masse des trous	$0.97 m_0$	$0.18 m_0$	$0.16 m_0$
dégénérescence prévue SBV	2 (Γ)	1 (Γ)	1 (Γ)

TAB. 3.2: Tableau des masses effectives et dégénérescences du bas de bandes de conduction (BBC) et du sommet de bandes de valence (SBV) pour des nanofils de silicium orientés [100], [110] et [111] et de rayon $R = 1\text{nm}$.

orientations cubiques possibles [100], $[\bar{1}00]$, [010], $[0\bar{1}0]$, [001] et $[00\bar{1}]$). Chaque minimum a une masse effective longitudinale (\parallel à ΓX) élevée ($m_L^* = 0.92m_0$) et une masse effective transverse (\perp à ΓX) relativement légère ($m_T^* = 0.19m_0$).

Dans les nanofils [100], 4 de ces 6 minima se retrouvent en Γ tandis que les 2 autres minima se retrouvent en $k = \pm 0.4\pi/l$ (avec l la longueur de la cellule unité du nanofil). On a donc, comme pour les nanofils [110], deux types de minimum de bandes de conduction et le BBC se trouve en Γ . Les électrons en Γ sont issus du même méchanisme de projection que celui  etudi e pour les nanofils [110] et leur masse effective est par conséquent proche de la masse effective transverse ($m^* = 0.30$)¹⁸. La d eg en escence en Γ qui est normalement de 4 pour les nanofils [100] est légèrement levée par le couplage interbande¹⁹.

Dans les nanofils [111], les 6 minima du silicium massif se replient en principe en $k = \pm 0.4\pi/l$ avec une masse effective intermédiaire $m^* \sim 0.4m_0$. Toutefois dans les petits nanofils [111], ce repliement peut se décaler vers le point Γ s'accompagnant d'une augmentation de la masse effective. C'est le cas pour les nanofils [111] de rayon $R = 1\text{nm}$ où la masse effective est $m^* = 0.96m_0$ et où le repliement s'effectue en $k = \pm 0.2\pi/l$. On observe une très légère levée de d eg en escence entre les 6 minima²⁰.

Pour ce qui est des trous, le sommet de bandes de valence se trouve toujours en Γ quelle que soit l'orientation du nanofil. On obtient par ailleurs une masse effective élevée ($m^* = 0.97m_0$) ainsi qu'une d eg en escence de 2 dans les nanofils [100]. La masse effective des trous dans les nanofils [110] et [111] est quant à elle bien plus légère (respectivement $m^* = 0.18m_0$ et $m^* = 0.16m_0$). De plus les maxima de valence dans les nanofils [110] et [111] ne sont pas dégénérés.

La densité d'états des nanofils est également donnée sur la figure (Fig. 3.22). On retrouve, comme pour l'étude des nanofils [110], un grand nombre de singularités de Van Hove, typiques des systèmes $1D$. De manière générale, on observe des densités d'états en bord de bandes plutôt faibles²¹ pour les électrons des nanofils [110] et les trous des nanofils [110] et [111]. Si on regarde le tableau (Tab. 3.2), on peut s'apercevoir que les électrons des nanofils [110] ont la plus petite masse effective ainsi que la plus faible d eg en escence et également une large fenêtre de transport double bande (voir l'étude précédente). L'analyse de la structure électronique confirme donc que l'orientation [110] semble la plus favorable pour le transport d'électrons. Pour les trous, le tableau (Tab. 3.2) montre que la masse effective et la d eg en escence des nanofils [110] et [111] sont plus faibles que pour les nanofils [100]. Mais pour l'instant rien ne permet de savoir quelle orientation, [110] ou [111], est préférable. Toutefois la largeur de la fenêtre monobande pour les trous est plus grande pour les nanofils [111] avec $\sim 160\text{meV}$ que pour les nanofils [110] avec $\sim 110\text{meV}$. Nous avons pu voir dans l'étude précédente, l'importance de la fenêtre monobande. Les

¹⁸Toutefois, la masse effective des électrons (et des trous) peut varier pour des petits rayons de nanofil ($R \leq 2\text{nm}$); ce qui explique pourquoi les masses effectives des électrons de nanofils [100] et [110] ne sont pas tout  a fait identique dans les nanofils de rayon $R = 1\text{nm}$. $m^*_{[100]}(R = 5\text{nm}) = 0.20m_0 \sim m_T$

¹⁹Cette levée de d eg en escence des 4 minima donne lieu à une séparation en 1 – 1 – 2. Au lieu d'avoir 4 minima dégénérés, les deux premiers minima en Γ ne sont pas dégénérés tandis que les deux suivants le restent. L'écart entre le premier et le deuxième minimum est de $\Delta E = 12\text{meV}$ et l'écart entre le deuxième minimum et les deux suivants est de $\Delta E = 27\text{meV}$

²⁰La levée de d eg en escence donne lieu à une séparation en 2 – 4. Les deux premiers minima se retrouvent en $k = +0.2\pi/l$ et $k = -0.2\pi/l$ tandis que les quatre minima suivants (2 en $k = +0.2\pi/l$ et 2 autres en $k = -0.2\pi/l$) se trouvent avec une énergie 4meV plus élevée.

²¹En bord de bandes précisément la densité d'états diverge, il faut donc regarder le minimum local de la DOS qui vient après la singularité de Van Hove pour que la comparaison ait du sens.

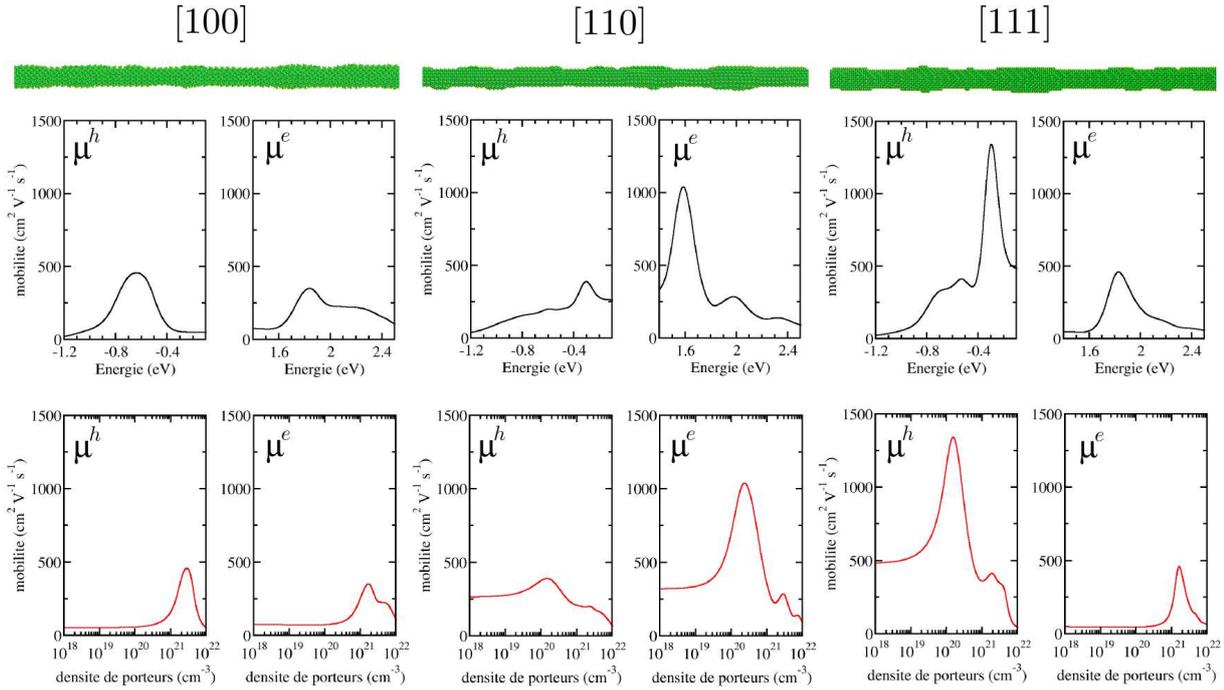


FIG. 3.23: Mobilité des trous (μ^h) et des électrons (μ^e) à température ambiante (300°K) pour des nanofils rugueux ($L_r = 2.17\text{nm}$) orientés [100], [110] et [111], en fonction de l'énergie de Fermi (en haut) et en fonction de la densité de porteurs de charge (en bas).

nanofils [111], d'après cette dernière constatation, conserveraient face à la rugosité de surface, de meilleures propriétés de transport de trous que les nanofils [110].

3.4.2 Mobilités

Pour l'étude du transport diffusif en fonction de l'orientation nous nous concentrerons sur les mobilités de porteurs de charge uniquement. Les conductivités et libres parcours moyen donnent les mêmes conclusions que celles que nous allons voir avec les mobilités. Notre intention ici, est de vérifier si les prédictions sur les meilleures orientations pour le transport, à partir de l'analyse de la structure électronique pratiquée à la section précédente, sont en accord avec les mobilités calculées.

Nous donnons sur la figure (Fig. 3.23) les mobilités des trous (μ^h) et des électrons (μ^e) à température ambiante ($T = 300\text{K}$) pour chaque orientation. On retrouve notamment les courbes de mobilités pour les nanofils orientés [110], dont nous avons déjà fait l'analyse. En particulier nous avons montré que, pour des densités de porteurs de charge n inférieures à 10^{20} cm^{-3} , la mobilité est à peu près constante et que les pics de mobilités

correspondaient au transport monobande (ou double bande). On a les mêmes caractéristiques avec les deux autres orientations, [100] et [111]. Pour les électrons des nanofils orientés [100], la mobilité ne dépasse pas les $\mu_{max}^e = 350\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à haute densité ($n = 1.7 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}$) et n'atteint guère que $\mu^e \sim 75\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à faible densité (là où la mobilité est constante). Pour les trous des nanofils [100], la mobilité est également assez faible en bord de bande interdite (faible densité de porteurs) avec $\mu^h \sim 50\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et un pic à haute densité ($n = 2.8 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}$) de $\mu_{max}^h = 455\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Les médiocres mobilités pour les nanofils [100] sont en accord avec les masses et dégénérescence élevées trouvées précédemment.

Pour les électrons et trous des nanofils [110], nous avons vu que les mobilités à faible densité sont du même ordre de grandeur et relativement élevées ($\mu^h \sim 260\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $\mu^e \sim 320\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Ceci montre bien l'importance d'avoir de faibles masses effectives et faibles dégénérescences. De plus pour les électrons, la large fenêtre énergétique double bande permet un pic élevé $\mu_{max}^e = 1040\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ alors que pour les trous la proximité des autres bandes de valence réduit la fenêtre d'énergie de transport monobande et du coup le pic de mobilité ($\mu_{max}^h = 390\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Pour les électrons des nanofils [111] la mobilité est, comme prévue, assez faible avec $\mu^e \sim 50\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (voir Tab. 3.2 pour les masses et dégénérescences). Le pic de mobilité $\mu_{max}^e = 460\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ est plutôt grand compte tenu de la structure électronique mais il s'établit à haute densité $n = 1.6 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}$. Par contre, les trous des nanofils [111], montrent de bien meilleures mobilités même à faible densité de porteurs avec $\mu^h \sim 480\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. De plus le pic de mobilité à $E \sim -0.3\text{eV}$ est très élevé $\mu_{max}^h = 1340\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Ceci provient de la large fenêtre de transport monobande (160meV) que l'on a observé sur la structure de bandes.

On retrouve donc clairement le classement, en terme de performance, établi lors de l'analyse de la structure de bandes. Notamment les trois types de porteurs de charges, électrons des nanofils [110] et trous des nanofils [110] et [111], que nous avons anticipés comme étant les meilleurs porteurs. De plus, le fait d'obtenir de plus grandes mobilités pour les trous des nanofils [111] par rapport aux trous des nanofils [110], s'expliquent par une plus grande fenêtre de transport monobande, ce qui démontre l'importance de cette dernière pour obtenir de bonnes propriétés de conduction.

3.5 Conclusion

Nous avons montré, à l'aide d'un modèle réaliste de rugosité de surface, comment la structure électronique ainsi que les propriétés de transport étaient affectées par ce type de désordre. Nous avons notamment vu l'impact de la rugosité sur les nanofils orientés [110]. Nous avons constaté de quelle manière les singularités de Van Hove, qui caractérisent la densité d'états des systèmes unidimensionnels, étaient dégradées par la rugosité. Nous avons à cette occasion pu constater, que l'impact de la rugosité sur de très fins nanofils ($R = 1\text{nm}$) était très important, au point de modifier largement la structure électronique des nanofils (par comparaison avec la structure idéale).

Nous avons ensuite présenté les résultats du transport diffusif et localisé. En particulier, nous avons discuté des conductivités, des mobilités et des libres parcours moyen des élec-

trons et des trous. Nous avons montré qu'il était possible de relier ces résultats à l'analyse de la structure électronique. La structure de bandes en particulier nous permet donc d'être prédictif sur les performances en terme de transport. Nous avons ensuite montré la manifestation des phénomènes de localisation à température nulle au travers de l'analyse de la diffusivité et nous avons donné les longueurs de localisation en fonction de l'énergie des électrons. De plus nous avons montré les limites d'application de la relation de Thouless lorsque le désordre est trop important au point de modifier la structure électronique et de ne plus pouvoir identifier clairement les différents canaux de conduction.

Ensuite, nous avons mené une étude pour trois orientations différentes de nanofils, à savoir [100], [110] et [111]. Cette étude nous a permis de montrer que, d'une part la structure électronique dépend fortement de l'orientation cristalline du nanofil et que d'autre part, l'analyse des spécificités de chacune de ces structures électroniques permet d'expliquer les variations obtenues dans les propriétés de transport calculées. Nous avons donc compris que le choix de l'orientation du nanofil pilotait en grande partie les performances de ces derniers. Nous avons notamment montré que le transport des électrons était meilleur dans les nanofils orientés [110] tandis que le transport des trous était plus efficace dans les nanofils orientés [111].

Il est à préciser que le classement des orientations établi dans cette étude peut a priori dépendre du rayon des nanofils. En effet, la masse effective ainsi que les séparations interbandes sont sensibles aux variations du rayon. Toutefois, il semble fort probable que, plus que la masse effective, ce soit la dégénérescence et la largeur de fenêtre monobande qui imposent les propriétés de transport observées. Les résultats obtenus ici pour un rayon $R = 1\text{nm}$ pourraient changer pour des rayons $R \sim 3 - 4\text{nm}$ car les fenêtres de transport monobande se réduisent considérablement et deviennent notamment de l'ordre de kT . Néanmoins pour un rayon donné, le classement devrait à priori être conservé pour d'autres types de désordre.

Nous allons, dans le prochain chapitre, présenter une étude sur le dopage des nanofils. Encore une fois nous étudierons l'influence de ce désordre (les dopants) sur la structure électronique et les propriétés de transport des nanofils.

Bibliographie

- [1] R. Rurali and N. Lorente, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026805 (2005)
- [2] J. R. Watling, L. Yang, M. Boriçi, R. C. W. Wilkins, A. Asenov, J. R. Barker and S. Roy, *Solid State Electronics* **04**, 1337 (2004)
- [3] G. Mazzoni, A. L. Lacaita, L. M. Perron and A. Pirovano, *IEEE Transactions on Electron Devices* **46**, 1423 (1999)
- [4] J. Fonseca and S. Kaya, *Solid State Electronics* **48**, 1843 (2004)
- [5] A. Martinez, A. Svizhenko, M. P. Anantram, J. R. Barker, A. R. Brown and A. Asenov, *IEEE ?*, ? (2005)
- [6] S. M. Goodnick, D. K. Ferry, C. W. Wilmsen, Z. Liliental, D. Fathy and O. L. Krivanek, *Phys. Rev. B* **32**, 8171 (1985)
- [7] A. Martinez, M. Bescond, J. R. Barker, A. Svizhenko, M. P. Anantram, C. Millar and A. Asenov, *IEEE Transactions on Electron Devices* **54**, 2213 (2007)
- [8] T. Markussen, R. Rurali, M. Brandbyge and A. P. Jauho, *Phys. Rev. B* **74**, 245313 (2006)
- [9] V. S. Sundaram and A. Mizel, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 4697 (2004)
- [10] A. Garcia-Martin and J. J. Saenz, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 116603 (2001)
- [11] D. Csontos and H. Q. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2364 (2000)
- [12] J. Wang, E. Polizzi, A. Ghosh, S. Datta and M. Lundstrom, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 043101 (2005)
- [13] A. Lherbier, M. P. Persson, Y. M. Niquet, F. Triozon and S. Roche, *Phys. Rev. B* **77**, 085301 (2008)
- [14] D. K. Ferry and S. M. Goodnick, ouvrage intitulé : *Transport in Nanostructures*, Cambridge University Press (1997)
- [15] D. McClain, R. Solanki, L. Dong and J. Jiao, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 1071 (2006)
- [16] Y. M. Niquet, A. Lherbier, N. H. Quang, M. V. Fernandez-Serra, X. Blase and C. Delerue, *Phys. Rev. B* **73**, 165319 (2006)
- [17] C. W. J. Beenakker, *Rev. of Mod. Phys.* **69**, 731 (1997)
- [18] G. Grosso, S. Moroni and G. P. Parravicini, *Phys. Rev. B* **40**, 12328 (1989)
- [19] F. Triozon, P. Lambin and S. Roche, *Nanotechnology* **16**, 230 (2005)
- [20] D. J. Thouless, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1167 (1977)
- [21] R. Avriiler, S. Latil, F. Triozon, X. Blase and S. Roche, *Phys. Rev. B* **74**, 121406(R) (2006)
- [22] J. Feist, A. Backer, R. Ketzmerick, S. Rotter, B. Huckestein and J. Burgdorfer, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 116804 (2006)
- [23] M. P. Persson, A. Lherbier, Y. M. Niquet, F. Triozon and S. Roche, *Nano Lett.* **8**, 4146 (2008)
- [24] T. Vo, A. J. Williamson and G. Galli, *Phys. Rev. B* **74**, 045116 (2006)
- [25] S. N. Mohammad, *Nano Lett.* **8**, 1532 (2008)
- [26] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell and C. M. Lieber, *Nano Lett.* **4**, 433 (2004)
- [27] V. Schmidt, S. Senz and U. Gösele, *Nano Lett.* **5**, 931 (2005)
- [28] C. X. Wang, M. Hirano and H. Hosono, *Nano Lett.* **6**, 1522 (2006)

Chapitre 4

Nanofils dopés

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au dopage de nanofils semiconducteurs, et plus précisément de nanofils de silicium, ainsi qu'à l'action des dopants sur les propriétés de transport de ces objets. Cette étude a pour objectif de dégager certains phénomènes importants qui apparaissent lors de la propagation d'ondes électroniques en présence de potentiels d'impuretés tels que les dopants. L'intérêt de cette étude est d'une part fondamental, au sens où nous explorerons une partie des phénomènes électrostatiques mis en jeu dans de petits nanofils semiconducteurs, et d'autre part technologique, puisque nous verrons dans quelles conditions il est utile ou non de doper intentionnellement ce type de nano-objets pour les besoins de la nanoélectronique et de ses dispositifs. En effet, dans l'industrie de la microélectronique, il est fréquent d'avoir recours au dopage des semiconducteurs, notamment pour réaliser des diodes électroniques. La fabrication de diode dite à jonction $p - n$ est basée sur la juxtaposition d'un semiconducteur dopé n (dopage en électrons) et d'un autre dopé p (dopage en trous).

Même si l'intérêt du dopage est avéré pour le silicium massif, il n'est pas évident qu'il le soit pour les nanofils de silicium. Les recherches s'intéressent donc à la réalisation de nanofils dopés [1, 2, 3] ainsi qu'à l'étude du transport électronique dans ces derniers [4, 5, 6]. En effet, la géométrie unidimensionnelle et les effets de confinement quantique peuvent sensiblement modifier la situation électronique qui prévalait dans le matériau massif et ainsi remettre en cause les bénéfices du dopage. En particulier, l'énergie d'ionisation d'un dopant, la quantité qui permet de savoir avec quelle efficacité les dopants introduits peuvent libérer leurs charges excédentaires (électrons ou trous suivant le type de dopage), augmente avec le confinement quantique. Cela signifie par exemple, que le coût énergétique pour arracher un électron d'un dopant de type n (un donneur d'électron) devient plus élevé dans un nanofil que dans un matériau massif. Si cette énergie d'ionisation augmente trop, les dopants ne sont plus ionisés à température ambiante et deviennent alors inactifs, inutiles, et ne feront qu'augmenter la quantité d'impuretés néfastes pour le transport.

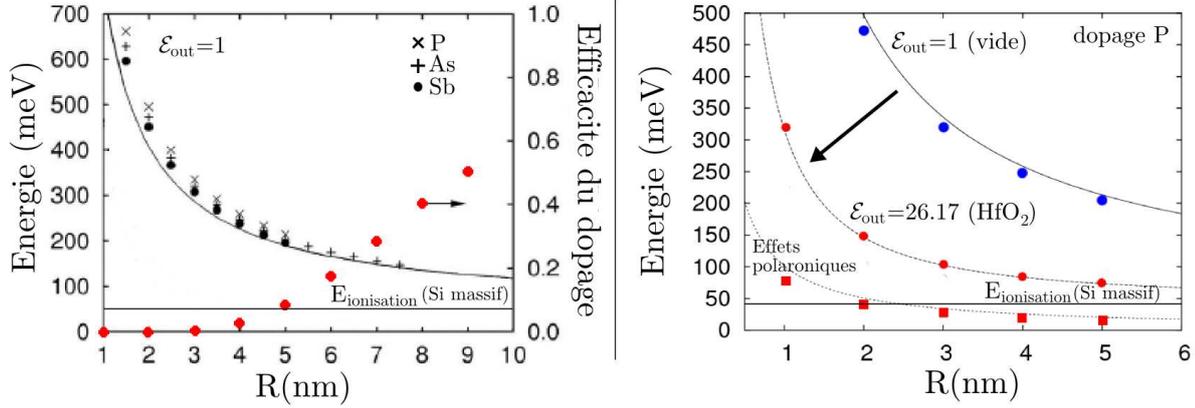


FIG. 4.1: Energie d'ionisation dans les nanofils de silicium orientés [100] en fonction du rayon R . A gauche : L'énergie d'ionisation pour différents dopants (P, As, Sb) et pour un nanofil dans le vide ($\epsilon_{\text{out}} = 1$). L'énergie d'ionisation dans le silicium massif est indiquée par la ligne horizontale ($E_i \sim 50$ meV). L'efficacité du dopage calculée à $T = 300^\circ\text{K}$ est également donnée. A droite : Comparaison des énergies d'ionisation du phosphore obtenues pour un nanofil dans le vide et immergé dans HfO_2 . On note la forte diminution de l'énergie d'ionisation grâce à l'utilisation d'une constante diélectrique élevée ($\epsilon_{\text{out}} = 26.17$). Les contributions polaroniques à l'énergie d'ionisation sont également données (carrés sur la figure). Sources : [7, 8]

Énergie d'ionisation

Une étude a été menée par Mamadou Diarra et al [7], pour connaître l'importance des effets de confinement spatial sur les problèmes d'énergie d'ionisation des dopants dans les nanofils de silicium. En particulier ils ont regardé comment varie l'énergie d'ionisation en fonction du rayon du nanofil. Dans un premier temps, ils se sont intéressés au cas d'un nanofil de silicium de constante diélectrique $\epsilon_{\text{in}} = 11.7$ entouré du vide $\epsilon_{\text{out}} = 1$. Cette étude a permis de montrer (Fig. 4.1 à gauche) que l'énergie d'ionisation dans des petits nanofils ($R < 5$ nm) dépassait les 200 meV^1 , entraînant une chute de l'efficacité des dopants (pourcentage de dopants ionisés à température ambiante $< 6\%$). Dans ces conditions il est clair que les dopants ne sont pas ionisés, ou très peu, et qu'il devient à priori désavantageux en terme de transport électronique de doper les nanofils de petits rayons. Toutefois une seconde étude [8] a permis de montrer que dans un environnement diélectrique plus réaliste, l'énergie d'ionisation pouvait diminuer sensiblement et ainsi permettre un pourcentage de dopants ionisés bien plus élevé. Notamment dans le cas où l'on considère un nanofil immergé dans un oxyde de constante diélectrique élevée comme par exemple HfO_2 ($\epsilon_{\text{out}} = 26.17$). On voit sur la figure (Fig. 4.1 à droite) que l'énergie d'ionisation diminue fortement lorsque le nanofil est entouré de l'oxyde HfO_2 , malgré les effets polaroniques provenant de la réponse ionique de l'oxyde. Toutefois pour des nanofils de rayon $R = 1$ nm,

¹L'énergie d'ionisation des dopants P, As et Sb est d'environ $45 \text{ meV} (\sim kT)$ dans le silicium massif.

l'énergie d'ionisation (E_i) est encore trop grande ($E_i \sim 320\text{meV}$) pour envisager un dopage efficace. Il faut finalement considérer l'environnement électrostatique complexe d'un nanofil en configuration transistor, c'est à dire avec une grille métallique entourant le nanofil et séparée par l'oxyde de grille HfO_2 , pour parvenir à diminuer encore plus cette énergie d'ionisation dans les nanofils de silicium. En effet, la grille métallique joue un rôle écran dont la force dépend de sa distance au dopant. En diminuant le rayon de la grille (autrement dit en diminuant l'épaisseur d'oxyde), on trouve une situation un peu plus favorable à l'implantation de dopants dans les nanofils de silicium.

Pour les simulations du transport que nous présenterons dans ce chapitre, nous avons donc utilisé des nanofils de silicium de rayon $R = 1\text{nm}$, entourés par une grille métallique cylindrique de rayon $R_g = 3\text{nm}$ dont nous avons fixé le potentiel à 0 Volt. De plus entre le nanofil et la grille, nous avons placé l'oxyde HfO_2 (autrement dit une couche de 2nm). Nous avons supposé dans un premier temps que les dopants étaient ionisés, même si d'après les calculs effectués à partir de l'étude [8], l'énergie d'ionisation des dopants dans de tels nanofils reste relativement élevée et ne permet pas une totale ionisation des dopants. Dans un second temps il est prévu que nous menions une étude pour le cas de dopants non-ionisés afin de comparer les résultats et d'analyser les différences avec le cas ionisé².

Effets de confinement diélectrique

Nous venons de voir que l'environnement diélectrique avait une grande importance dans les propriétés électrostatiques des nanofils. En effet, la géométrie unidimensionnelle des nanofils ainsi que le confinement spatial induisent des effets électrostatiques non négligeables. En particulier, dans l'augmentation de l'énergie d'ionisation évoquée précédemment, une bonne partie est liée au confinement diélectrique³.

Le confinement diélectrique provient du fait qu'une particule chargée, quelle que soit sa position, est toujours à proximité de la surface du nanofil. Par conséquent, elle interagit en permanence avec ce qu'on appelle les *charges images*. Ces charges images correspondent aux charges qui ont été expulsées des alentours de la particule chargée. En effet, si on considère par exemple un dopant ionisé de type n , c'est à dire une charge ponctuelle positive ($+e$), il repousse autour de lui d'autres charges positives ($+e \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{in}}\right)$) créant ainsi localement un nuage électronique de charges négatives ($-e \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{in}}\right)$). Les charges positives expulsées se retrouvent quant à elles en surface (Fig. 4.2).

Dans les matériaux massifs la surface se trouvant de façon générale très éloignée de la particule chargée, cette dernière n'interagit pas avec les charges images mais uniquement avec le nuage de charges négatives qui l'encerclent. Dans les nano-objets tels que les nanofils,

²Cette deuxième étude sur le cas non-ionisé ne sera donc pas présentée dans ce manuscrit ; de plus la première étude n'étant pas encore totalement terminée, seuls quelques premiers résultats sur le transport seront discutés.

³l'autre partie est liée au confinement quantique, vu notamment aux chapitres 1 et 3, et aux effets polaroniques

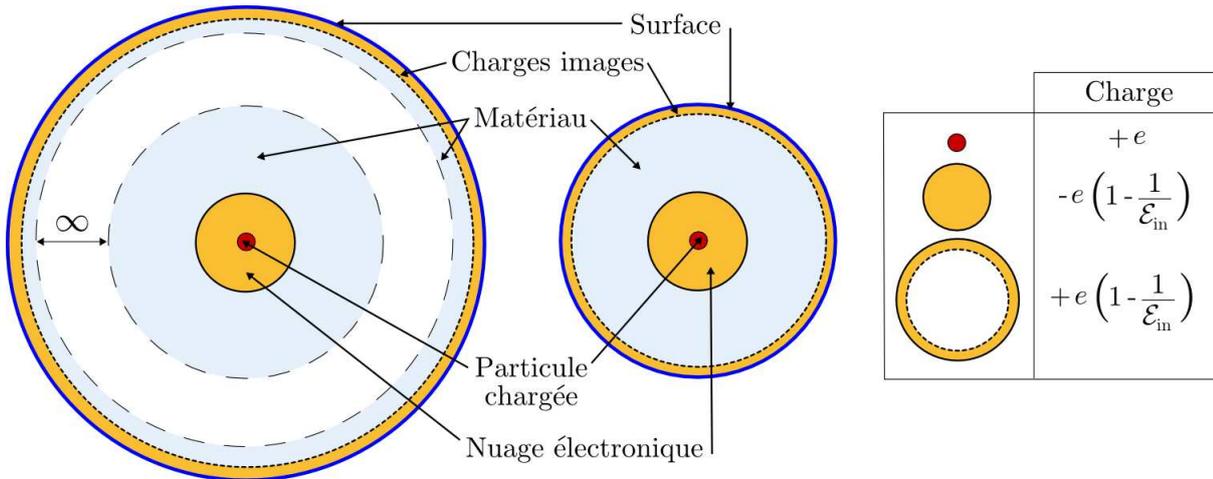


FIG. 4.2: Schéma des interactions de charges images dans les matériaux massifs (à gauche) et dans les nano-objets (au centre). Une légende (à droite) reporte la charge correspondante à une particule chargée positivement ($+e$), au nuage électronique écranneur ($-e \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{in}}\right)$) et aux charges images ($+e \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{in}}\right)$) repoussées en surface. Dans les matériaux massifs les charges images en surface se trouvent à l'infini et n'interagissent pas avec la particule chargée. Dans les nano-objets par contre les charges images interagissent avec la particule chargée.

l'interaction avec les charges images est par contre bien présente de sorte que, la charge totale ressentie à longue portée par une autre particule, au lieu d'être $\left(+\frac{e}{\epsilon_{in}}\right)$ comme dans les matériaux massifs, est égale à $(+e)$. Cet effet de confinement diélectrique est en partie responsable de l'augmentation de l'énergie d'ionisation dans les nanofils.

Self-énergie de l'électron

Il existe les mêmes effets de confinement diélectrique sur l'électron. En effet lui aussi, en repoussant autour de lui des charges négatives, crée un nuage écranneur qu'on appelle trou de Coulomb. Les charges images repoussées en surface interagissent dynamiquement avec l'électron. Les interactions de l'électron avec son trou de Coulomb et ses charges images contribuent à ajouter une *self-énergie* dans le système. La partie de la self-énergie provenant des charges images, qui n'est pas présente dans les matériaux massifs, a notamment pour effet d'élargir encore plus la bande interdite du nanofil. Cet effet de confinement diélectrique vient s'ajouter au confinement quantique, mais il est perceptible bien avant ce dernier. On présente sur la figure (Fig. 4.3) l'augmentation de la bande interdite en fonction du rayon R du nanofil. On remarque notamment, que les effets de confinement diélectrique sont encore présents pour des rayons de l'ordre de 10nm alors que les effets de confinement quantique sur la bande interdite sont quant à eux, déjà presque négligeables.

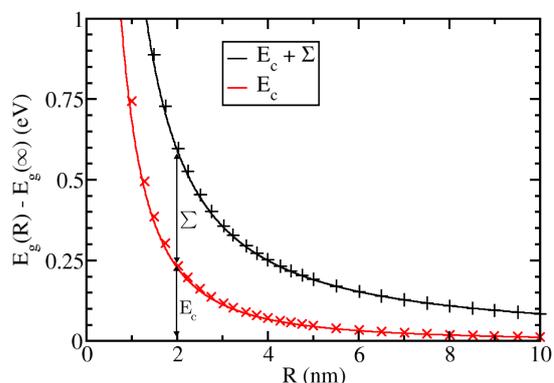


FIG. 4.3: Evolution de la largeur de bande interdite ($E_g(R)$) d'un nanofil de silicium orienté [111] en fonction de son rayon R . Les effets de confinement quantique (E_c) sont quasiment négligeables pour un rayon $R = 10\text{nm}$ tandis que les effets de confinement diélectrique (Σ) qui s'ajoutent aux précédents sont encore de l'ordre de 70meV . Les effets de confinement quantique ont une dépendance en $\propto \frac{1}{R^2+R+\text{const}}$ alors que les effets de confinement diélectrique ont une dépendance en $\propto \frac{1}{R}$ [9].

Un modèle semi-analytique permet de montrer que la dépendance du confinement diélectrique est en $\frac{1}{\alpha R}$ alors que celle du confinement quantique est en $\frac{1}{\alpha R + \beta R^2 + \text{const}}$ [9].

Nous avons introduit ces effets de charge images, appelés aussi corrections de *self-energie*, dans les simulations de transport même si en pratique ils n'introduisent au premier ordre qu'un décalage rigide des bandes électroniques sans pour autant les modifier significativement. Les corrections de self-énergie n'ont donc a priori qu'un très faible effet sur les propriétés de transport⁴.

Nous allons calculer les propriétés de transport électronique dans des nanofils de silicium dopés au phosphore (P). Ces nanofils seront, comme dans les études présentées au chapitre 3, passivés en surface par des atomes d'hydrogène. Cette remarque est importante puisqu'il a été montré [12, 13] qu'en présence de liaisons pendantes à la surface du nanofil les dopants, et en particulier le phosphore, migrent vers ces liaisons pendantes et viennent compenser le désordre électronique qu'elles provoquent. A cause de cette ségrégation en surface et de cette recombinaison avec les liaisons pendantes, les dopants deviennent inactifs et presque transparents en terme de transport [14]. Il est donc nécessaire d'utiliser des nanofils parfaitement passivés pour éviter cette situation. De cette façon on peut substituer les atomes de silicium par des atomes de phosphore de façon aléatoire sans risquer pour autant une migration massive vers la surface.

Nous incluons également dans nos simulations l'effet de l'écrantage dont nous discuterons en détails dans une prochaine section. Nous verrons comment la présence d'une densité de charge électronique peut modifier le potentiel d'impureté initialement produit par un unique dopant P dans un nanofil. Nous utiliserons pour cela un calcul auto-cohérent (*self-consistent*) du potentiel écranté basé sur la théorie de la réponse linéaire. Une fois le potentiel total du dopant ($V(\mathbf{r})$) calculé, nous l'ajouterons dans le Hamiltonien liaisons-

⁴En revanche ces corrections sont importantes pour les propriétés optiques des nanofils.

fortes⁵ en vue de calculer les propriétés de transport telles que la conductivité, la mobilité et le libre parcours moyen.

4.2 Calcul du potentiel électrostatique d'un dopant

4.2.1 Potentiel d'un dopant ionisé

Pour calculer le potentiel électrostatique d'un atome de phosphore ionisé dans un nanofil de silicium, on résout l'équation de Poisson en utilisant un développement en séries de Fourier-Bessel⁶. On cherche à calculer le potentiel ($V(\mathbf{r})$) généré par une charge ponctuelle (placée en \mathbf{r}_0) dans un cylindre de silicium de rayon R , entouré d'un oxyde de HfO_2 et d'une grille métallique de rayon R_g dont le potentiel est fixé à $V_g = 0\text{V}$.

On a donc à résoudre

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|) \quad (4.1)$$

On cherche une solution de la forme :

$$(|\mathbf{r}| < R < R_g) \quad V(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varepsilon_{in}|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} + V_{in}(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

$$(R < |\mathbf{r}| < R_g) \quad V(\mathbf{r}) = V_{out}(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

$$(R < |\mathbf{r}| = R_g) \quad V(\mathbf{r}) = V_g = 0 \quad (4.4)$$

avec $V_{in}(\mathbf{r})$ et $V_{out}(\mathbf{r})$ qui s'écrivent

$$V_{in/out}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\varepsilon_{in}} \sum_{n \geq 0} \int \frac{dk}{2\pi} (2 - \delta_{n,0}) G_{nk}^{in/out} \cos(n\theta) e^{ikz} \quad (4.5)$$

où G_{nk}^{in} et G_{nk}^{out} s'écrivent à l'aide des séries de Fourier-Bessel [10].

$$G_{nk}^{in} = \frac{\left\{ \frac{\varepsilon_{out}}{\varepsilon_{in}} K_n(|k|R) A_{nk}^1 - K'_n(|k|R) A_{nk}^2 \right\} I_n(|k|r) I_n(|k|r_0)}{-\frac{\varepsilon_{out}}{\varepsilon_{in}} I_n(|k|R) A_{nk}^1 + I'_n(|k|R) A_{nk}^2} \quad (4.6)$$

$$G_{nk}^{out} = \frac{A_{nk}^3 A_{nk}^4 I_n(|k|r_0)}{-\frac{\varepsilon_{out}}{\varepsilon_{in}} I_n(|k|R) A_{nk}^1 + I'_n(|k|R) A_{nk}^2} \quad (4.7)$$

avec

$$A_{nk}^1 = I'_n(|k|R) K_n(|k|R_g) - K'_n(|k|R) I_n(|k|R_g) \quad (4.8)$$

$$A_{nk}^2 = I_n(|k|R) K_n(|k|R_g) - K_n(|k|R) I_n(|k|R_g) \quad (4.9)$$

$$A_{nk}^3 = I'_n(|k|R) K_n(|k|R) - K'_n(|k|R) I_n(|k|R) \quad (4.10)$$

$$A_{nk}^4 = I_n(|k|r) K_n(|k|R_g) - K_n(|k|r) I_n(|k|R_g) \quad (4.11)$$

⁵Nous avons utilisé un modèle sp^3 , 3^{ème} voisins, 3 centres, orthogonal pour le calcul du transport.

⁶Les séries de Fourier-Bessel apparaissent naturellement dans la résolution de l'équation de Poisson à cause de la forme cylindrique du nanofil.

où I_n et K_n sont les fonctions de Bessel modifiées de première et seconde espèce, et où I'_n et K'_n sont leurs dérivées premières.

En $r = r_0$, on a une divergence du potentiel (Eq. 4.2). La valeur du potentiel sur le dopant lui-même ne peut être déterminée exactement avec l'équation de Poisson. En fait, le calcul de la valeur du potentiel sur le dopant fait intervenir d'autres contributions d'origine électronique⁷ que nous ne pouvons calculer avec cette approche. Toutefois, il est possible d'ajuster la valeur du potentiel sur le dopant ($V(r_0)$) afin de reproduire l'énergie d'ionisation de ce dopant dans le matériau massif (énergie connue expérimentalement, par exemple $E_i^{\text{Phosphore}} \sim 45\text{meV}$) [11]. Après ajustement on trouve $V(\mathbf{r}_0)|_{\text{silicium massif}} = U_{\text{Phosphore}} = -4.115\text{eV}$.

Le calcul du potentiel en série de Fourier-Bessel est donc basé sur une résolution semi-analytique et numérique. Il est également possible de calculer le potentiel électrostatique avec un solveur de Poisson 3D en différences finies. Nous avons d'ailleurs comparé les deux résultats et ainsi validé l'utilisation des séries de Fourier-Bessel pour le calcul du potentiel. Le temps de calcul du potentiel peut être plus court dans le cas du solveur de Poisson 3D que dans le cas du calcul semi-analytique, toutefois il est préférable d'utiliser les séries de Fourier-Bessel pour décrire correctement le potentiel au voisinage du dopant. En pratique on calcule $V(\mathbf{r})$ uniquement pour $|\mathbf{r}| < R$ (Eq. 4.2), car c'est cette partie du potentiel que l'on va inclure dans le Hamiltonien. En effet, nous n'avons pas de description atomique ni pour l'oxyde, ni pour la grille. Le Hamiltonien liaisons-fortes ne décrit que les atomes du nanofil et n'inclut la présence de l'oxyde et de la grille qu'au travers du potentiel $V(\mathbf{r})$. Dans nos simulations du transport nous regarderons l'effet d'une certaine concentration de dopants (C_d) dans les nanofils, ce qui signifie qu'il faudra inclure plusieurs dopants. Chaque atome de phosphore que nous injecterons prendra une position aléatoire dans le nanofil et produira par conséquent un potentiel différent. En effet, le potentiel créé par un dopant au centre du nanofil ou proche de la surface n'est pas le même. Nous avons donc construit une *bibliothèque* de potentiels pour chaque position de dopant (\mathbf{r}_0) possible dans la cellule unité du nanofil. Grâce à cette bibliothèque nous pouvons générer n'importe quel potentiel total pour tout type de concentration en superposant plusieurs potentiels individuels⁸.

On observe sur la figure (Fig. 4.4) le profil de potentiel créé par quatre dopants P ($N_d = 4$) injectés dans un nanofil de silicium de longueur $L = 500\text{nm}$ et de rayon $R = 1\text{nm}$ (avec une grille métallique enrobante et une épaisseur d'oxyde de HfO_2 de 2nm). La concentration⁹ est donc de $C_d \simeq 2.5 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$. On note que le potentiel sur le dopant étant de $V(\mathbf{r}_0) \simeq -4\text{eV}$, cela forme un puits de potentiel assez profond mais qui remonte rapidement quand on s'écarte du dopant (insert Fig. 4.4). Le puits est donc très étroit car il est en partie écranté par la grille métallique relativement proche du dopant et par l'oxyde HfO_2 . De plus on remarque que la profondeur, et plus généralement la forme exacte, du puits de potentiel dépend de la position radiale dans le nanofil.

⁷terme d'espèce chimique

⁸La superposition de potentiels individuels est en première approximation une bonne solution pour le potentiel total tant que les dopants ne sont pas trop proches et que le recouvrement n'est pas trop grand.

⁹Pour le cas d'un nanofil, il est également pratique de donner la concentration linéique $C_d^{\text{lin}} = 0.8 \cdot 10^5\text{cm}^{-1}$

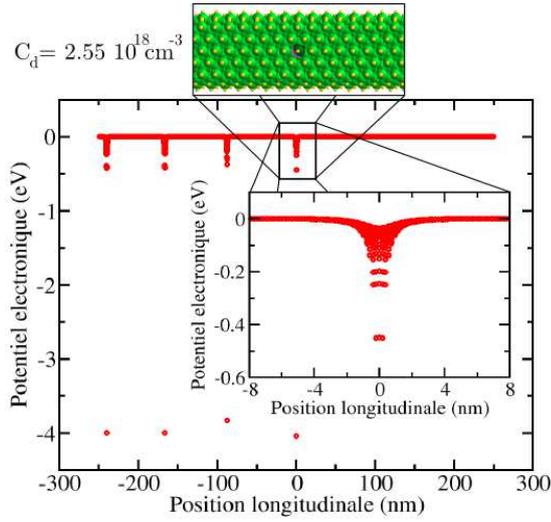


FIG. 4.4: Profil du potentiel électronique généré par 4 phosphore dans un nanofil de silicium de 500nm de long, de rayon $R = 1\text{nm}$, entouré par une grille de rayon $R_g = 3\text{nm}$ et entre lesquels est placé l'oxyde HfO_2 . Un agrandissement local du potentiel généré par le dopant au centre du nanofil est présenté en insert ainsi qu'une vue représentative de la partie du nanofil où se trouve le dopant. Chaque point sur le graphique correspond au potentiel sur chaque atome du nanofil.

Le potentiel total ($V(\mathbf{r})$) est appliqué directement sur les énergies de site de chaque orbitales (φ_I) comme un simple décalage d'énergie ($H_{II} = E_{s,p_x,p_y,p_z} + V(\mathbf{r} = \mathbf{r}_I)$) [15, 16]. Ensuite, on calcul les propriétés de transport en utilisant ce Hamiltonien perturbé. Nous voulons étudier les propriétés de transport de nanofils dopés pour différentes densités de porteurs (n) comme nous l'avons fait dans l'étude précédente concernant la rugosité. Toutefois dans cette étude, nous irons plus loin dans la description du désordre en ajoutant l'effet d'écrantage du potentiel des dopants au fur et à mesure que la densité de porteurs augmente. En effet, en présence d'un potentiel de désordre, la densité électronique se réarrange de façon à minimiser l'énergie. Cette réorganisation des charges à l'intérieur du nanofil conduit à un nouveau potentiel de dopant qui est dit écranté puisqu'en général ce dernier est de plus faible amplitude que le potentiel non-écranté.

4.2.2 Écrantage du potentiel d'un dopant ionisé

Le problème de l'écrantage dans les nano-objets peut jouer un rôle important en nanoélectronique. En effet, la faible dimensionalité peut modifier la réponse électronique du système notamment en présence d'impuretés chargées [17, 18]. Cela se comprend de manière intuitive puisque l'action de l'écrantage dans ce cas, est d'entourer localement les zones chargées par un nuage de charges opposées ; si le système est confiné spatialement, il y a très peu de place pour ce nuage écranteur. Dans le cas des structures $3D$, ce nuage peut efficacement englober la zone chargée tandis que pour des nanostructures ($2D$, $1D$, et $0D$) l'efficacité de ce nuage diminue.

Dans un nanofil de silicium dopé au phosphore et dans le cas d'un transport d'électrons, la situation est la suivante : Les électrons sont attirés par le puits de potentiel créé par le phosphore et forment donc un nuage écranteur. L'impact du puits de potentiel écranté sur la propagation des électrons devrait en principe diminuer par rapport à un cas non-écranté. En effet, l'écrantage est supposé réduire l'intensité des mécanismes de diffusion responsables des collisions dans le nanofil et améliorer ainsi les propriétés de transport. Nous verrons que la situation dans les nanofils est un peu plus complexe.

L'écrantage est calculé à partir de la théorie de la réponse linéaire, qui permet de connaître

les variations de densité électronique (δn) provoquées par les variations de potentiel (δV). Plus précisément on a

$$\delta n(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V(\mathbf{r}') \quad (4.12)$$

où χ_0 est la susceptibilité, autrement dit la fonction réponse électronique du système. Cette relation s'obtient en utilisant l'approximation de phase aléatoire (RPA¹⁰), ce qui signifie qu'on considère la réponse moyenne des électrons. Ce résultat est donc valide en principe pour des concentrations électroniques suffisamment élevées pour pouvoir considérer une réponse "collective" des électrons. La susceptibilité (χ_0) dans un nanofil peut s'obtenir par un calcul des perturbations au premier ordre. Pour un nanofil de longueur $L = Nl$ (avec l la longueur de la cellule unité du nanofil), on peut écrire les états propres (φ_{nk})

$$\varphi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikz} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (4.13)$$

où u_{nk} possède la périodicité de la cellule unité et où $k = \frac{2\pi}{L} \nu$ (avec $\nu \in [0, \dots, N-1]$) et où n désigne l'indice de la sous bande électronique. Chaque état propre φ_{nk} est associé à une énergie propre E_{nk} .

En utilisant la théorie des perturbations dépendantes du temps, on obtient

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (2) \sum_{k, k', n, m} (f(E_{nk}) - f(E_{mk'})) \times \quad (4.14)$$

$$\frac{\varphi_{nk}^\dagger(\mathbf{r}) \varphi_{mk'}(\mathbf{r}) \varphi_{mk'}^\dagger(\mathbf{r}') \varphi_{nk}(\mathbf{r}')}{E_{nk} - E_{mk'} + i\eta} \quad (4.15)$$

où $f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac et où le facteur (2) vient de la dégénérescence de spin.

On considère la situation initiale suivante : un nanofil parfait avec une densité de charge $n_0(\mathbf{r})$ induisant un potentiel électronique $V_e^0(\mathbf{r})$. On souhaite maintenant calculer la réponse électronique $\delta n(\mathbf{r})$ induite par la présence du potentiel de dopant $V_d(\mathbf{r})$ considéré comme une perturbation du système initial.

$$\delta n_1(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V_d(\mathbf{r}') \quad (4.16)$$

On obtient ainsi une nouvelle densité de charge $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n_1(\mathbf{r})$. Cette variation de la densité de charge (δn_1) va induire à son tour une variation du potentiel électronique δV_e^1 . On a donc un potentiel électronique total

$$V_e(\mathbf{r}) = V_e^0(\mathbf{r}) + \delta V_e^1(\mathbf{r}) \quad (4.17)$$

¹⁰RPA : Random Phase Approximation

On calcule $\delta V_e^1(\mathbf{r})$ à l'aide d'un solveur de Poisson 3D en différences finies. On effectue une boucle self-consistante en calculant la nouvelle densité électronique

$$\delta n_2(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (V_d(\mathbf{r}') + \delta V_e^1(\mathbf{r}')) \quad (4.18)$$

on réinjecte δn_2 dans le solveur de Poisson 3D afin de calculer un nouveau potentiel δV_e^2 . On répète ce processus auto-cohérent jusqu'à la convergence de δn .

Au final, on peut écrire le potentiel total à inclure dans le Hamiltonien liaisons fortes du nanofil, à savoir

$$V_{tot}(\mathbf{r}) = V_{tot}^0(\mathbf{r}) + \delta V_{tot}(\mathbf{r}) = V_e^0(\mathbf{r}) + \Sigma(\mathbf{r}) + V_d(\mathbf{r}) + \delta V_e(\mathbf{r}) \quad (4.19)$$

$$V_{tot}^0(\mathbf{r}) = V_e^0(\mathbf{r}) + \Sigma(\mathbf{r}) \quad (4.20)$$

$$\delta V_{tot}(\mathbf{r}) = V_d(\mathbf{r}) + \delta V_e(\mathbf{r}) \quad (4.21)$$

où $\Sigma(\mathbf{r})$ représente la correction de self-énergie de l'électron.

Nous avons calculé l'écrantage dans un cas simple pour pouvoir analyser les principaux effets et comportements de la répartition du nuage électronique autour du dopant. Nous avons pour cela considéré un nanofil de silicium de longueur $L = 50\text{nm}$, de rayon $R = 1\text{nm}$, entouré d'une grille métallique de rayon $R_g = 3\text{nm}$ séparée du nanofil par une couche de HfO_2 (d'épaisseur 2nm), et au centre duquel nous avons placé un unique atome de phosphore. Cela correspond à une densité de dopants $C_d = 6.36 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Le potentiel non-écranté ($V_d(\mathbf{r})$) créé par le phosphore ainsi que les potentiels écrantés ($V_d(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r})$) par des densités électroniques $n = 2C_d$ et $n = 4C_d$ sont présentés sur la figure (Fig. 4.5). Les points sur le graphique représentent le potentiel électronique sur chaque atome appartenant à la ligne d'atome centrale du nanofil (indiquée par une flèche horizontale sur la figure en bas à gauche). On constate dans un premier temps que le potentiel non-écranté tend bien vers 0eV lorsqu'on s'éloigne du dopant ($V_d(\mathbf{r})_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0| \rightarrow \infty} \rightarrow 0$). Le potentiel non-écranté est en réalité déjà écranté par la grille mais pas encore par les électrons. Si le rayon de la grille était plus grand ($R_g \gg R$), nous observerions un puits de potentiel non-écranté plus large.

L'écrantage provoqué par les électrons vient donc encore davantage écranter le potentiel du dopant. On voit notamment sur le graphique (Fig. 4.5) que pour une densité d'électrons égale à $2C_d$ puis à $4C_d$, le fond du puits de potentiel remonte indiquant clairement que les électrons viennent se positionner autour du dopant. Toutefois, le nuage électronique produit en périphérie un renflement, une barrière électronique d'amplitude relativement faible mais qui pourrait freiner la mobilité des porteurs de charge. Cette faible barrière qui est présente dans ces petits nanofils de silicium dopé n'est donc pas forcément un avantage pour les propriétés de transport. Il faudra s'assurer que les effets néfastes de ces faibles barrières périphériques ne compensent pas les effets positifs de la diminution de la profondeur du puits de potentiel. En bas de la figure (Fig. 4.5) on a montré une coupe longitudinale du potentiel au voisinage du dopant. Ce potentiel est écranté par $n = 2C_d$. Des lignes d'iso-potentiels sont dessinées en échelle logarithmique afin de montrer la faible barrière de potentiel que produit l'écrantage des électrons de part et d'autre du dopant. On

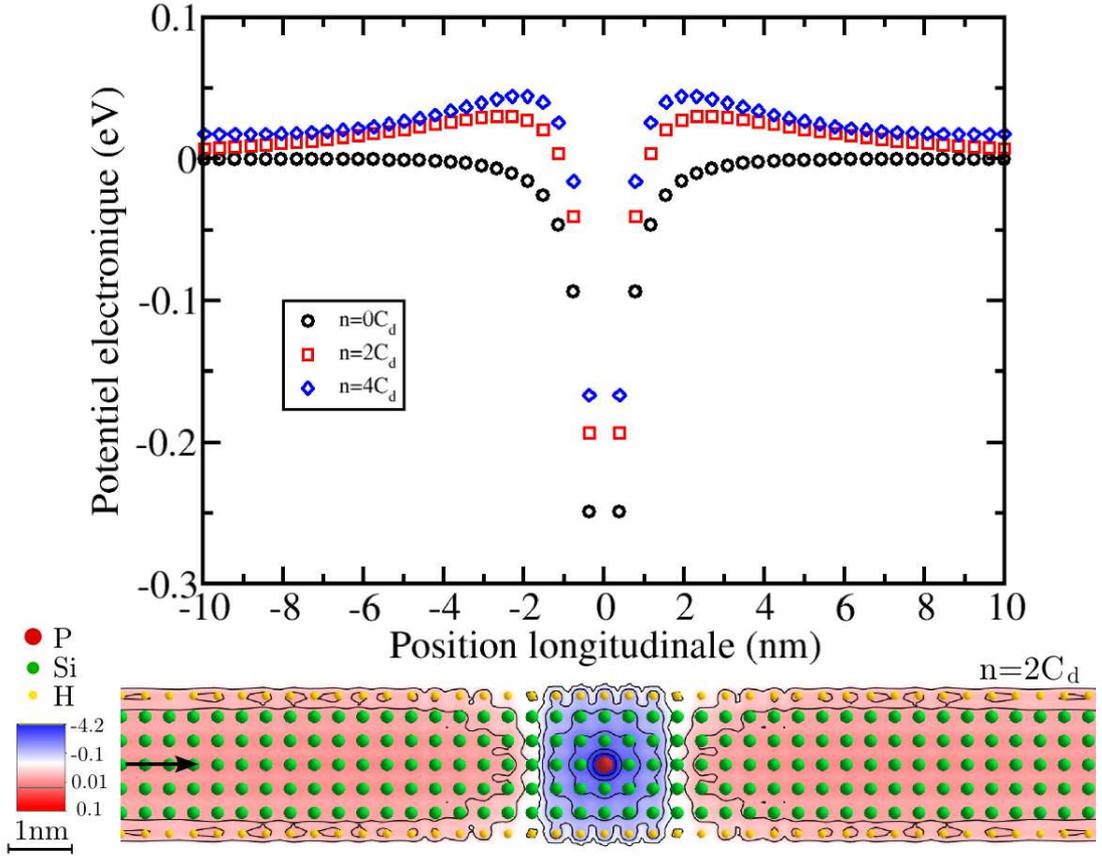


FIG. 4.5: . Effets de l'écrantage électronique sur le profil de potentiel créé par un unique dopant P dans un nanofil de silicium de longueur $L = 50\text{nm}$, de rayon $R = 1\text{nm}$, entouré par une grille de rayon $R_g = 3\text{nm}$ et entre lesquels est placé l'oxyde HfO_2 ($C_d = 6.36 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$). Chaque point sur le graphique correspond au potentiel sur chaque atome de silicium appartenant à la ligne d'atome centrale (indiqué par une flèche sur le nanofil en bas à gauche.). En bas, une coupe longitudinale du profil de potentiel autour du dopant écranté par $n = 2C_d$. Des lignes d'isopotentiels sont dessinées en échelle logarithmique afin de montrer clairement la présence de la faible barrière de potentiel que produit l'écrantage électronique dans toute la section du nanofil.

voit notamment que cette faible barrière n'est pas présente uniquement sur la ligne centrale d'atomes (indiquée par la flèche), mais bien sur l'ensemble de la section du nanofil. De plus même si la hauteur de cette barrière est relativement faible ($\sim 50\text{meV}$), son extension est assez grande ($\sim 10\text{nm}$ de part et d'autre).

4.3 Transport Électronique

4.3.1 Situation électronique

Avant de présenter les quelques résultats sur le transport électronique dans les nanofils dopés, nous allons expliquer la situation électronique que nous avons considérée pour cette étude. On souhaite s'intéresser d'une part au transport d'électrons à travers un nanofil où les dopants sont écrantés par une densité de porteurs de charge variable, et d'autre part au transport électronique sans écrantage des dopants, c'est à dire dans une situation similaire à l'étude de la rugosité menée dans le chapitre précédent. De cette façon on pourra analyser les effets de l'écrantage sur le transport dans les nanofils et notamment voir si la faible barrière de potentiel observée au paragraphe précédent (Fig. 4.5) est vraiment néfaste ou non.

Dans le cas où l'on considère l'écrantage, on réalise un nouveau calcul de transport de type Kubo-Greenwood pour chaque nouveau potentiel d'écrantage, c'est à dire pour chaque nouvelle densité de porteurs. Autrement dit, chaque calcul n'est valable que pour une unique énergie de Fermi correspondant à la densité de porteurs dans le nanofil. Cette énergie de Fermi est imposée par l'énergie de Fermi prise dans un nanofil identique à celui que l'on considère pour le transport mais sans les dopants. On appellera ce nanofil, un *pseudo-contact*.

En effet dans la méthode de Kubo-Greenwood, il n'y a pas de contact à proprement parler puisqu'on utilise des conditions aux limites périodiques. Les contacts que nous considérons sont donc fictifs et permettent d'imposer le niveau de Fermi dans le nanofil (Fig. 4.6).

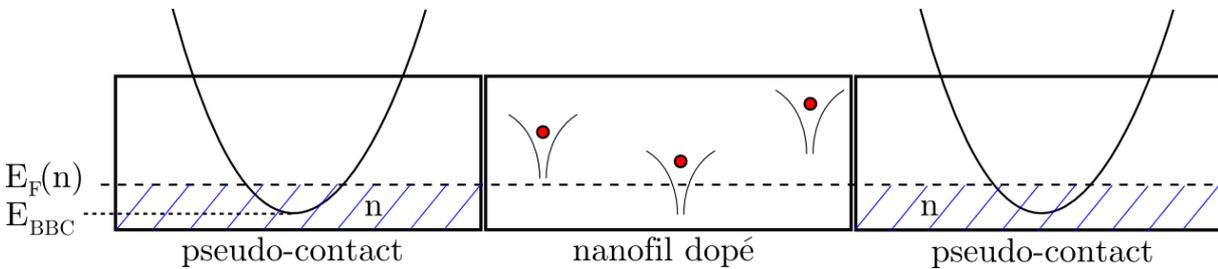


FIG. 4.6: Schéma représentatif de la situation électronique considérée pour le calcul du transport. On considère que des contacts fictifs (pseudo-contacts) imposent l'énergie de Fermi dans le nanofil dopé. L'énergie de Fermi (E_F) dans les pseudo-contacts est quant à elle fixée par la densité électronique (n).

Le niveau de Fermi (E_F) est donc calculé dans le pseudo-contact. Ce pseudo-contact est un nanofil idéal (sans dopants) auquel on ajoute pour commencer une densité de charge homogène $\tilde{n}_0(\mathbf{r})$. Puis pour obtenir le potentiel électronique associé (\tilde{V}_e^0), on résout l'équation de Poisson de manière self-consistante en couplant avec une diagonalisation du Hamiltonien liaisons-fortes. Effectivement, en diagonalisant le Hamiltonien on calcule

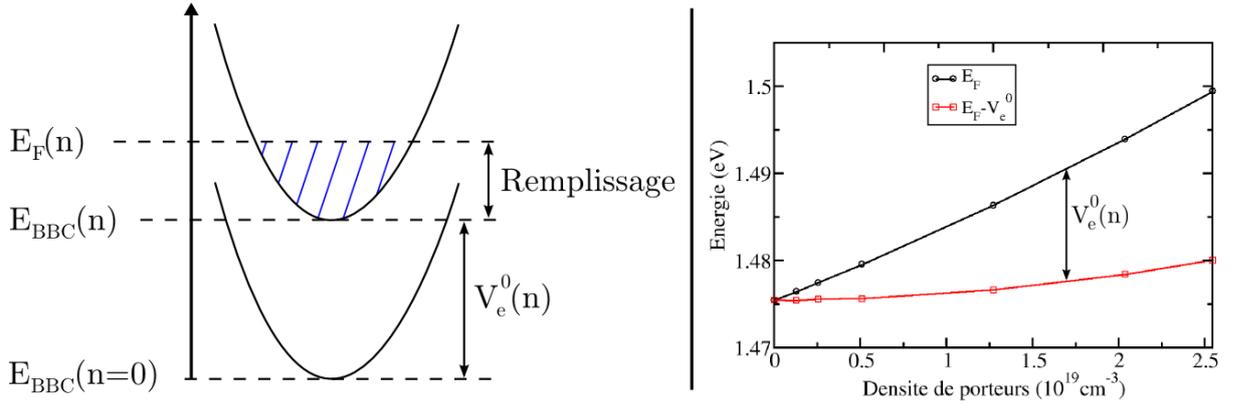


FIG. 4.7: A gauche : Schéma explicatif des deux différentes contributions participant au décalage du niveau de Fermi lorsque l'on charge le système, en l'occurrence un nanofil avec son environnement diélectrique. A droite : Décalage du niveau de Fermi à $T = 0^\circ\text{K}$ en fonction de la densité de porteurs (n) dans un nanofil [110] de rayon $R = 1\text{nm}$, entouré par une grille de rayon $R_g = 3\text{nm}$ et entre lesquels est placé l'oxyde HfO_2 .

les états propres ainsi que les énergies propres associées, puis on occupe¹¹ ces états jusqu'à atteindre la densité d'électrons (n_0) choisie. Cela permet de calculer le niveau de Fermi ($E_F(n)$) ainsi que la densité électronique ($n_0(\mathbf{r})$) sur chaque atome que l'on injecte ensuite dans le solveur de Poisson. Le solveur de Poisson nous donne alors le potentiel électronique (V_e^0) associé à cette densité de charge. Ce potentiel V_e^0 , une fois injecté dans le Hamiltonien, a pour effet de décaler l'ensemble de la structure de bandes vers des énergies plus élevées. Il y a donc deux contributions au déplacement du niveau de Fermi lorsqu'on charge le pseudo-contact. Premièrement, le niveau de Fermi est déplacé par effet de remplissage des états électroniques ; et deuxièmement il est déplacé par la création d'un potentiel électronique (V_e^0) venant des charges ajoutées (Fig. 4.7 à gauche).

Nous avons calculé ce décalage du niveau de Fermi dans le pseudo-contact considéré¹² pour l'étude du transport (Fig. 4.7 à droite). Nous observons qu'en l'absence de charge ($n = 0$), l'énergie du bas de bande de conduction (E_{BBC}) se situe à $E_{BBC} \sim 1.475\text{eV}$. Beaucoup d'états sont disponibles en bas de bandes de conduction, comme en témoignent les singularités de Van Hove examinées au chapitre précédent ; aussi le décalage du niveau de Fermi induit par l'effet de remplissage des états électronique (rectangles) est très faible jusqu'à une certaine densité ($\delta E_F(n : 0 \rightarrow 1.25 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}) \sim 1.2\text{meV}$). Une fois que les

¹¹L'occupation des états est gérée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Pour $T = 0^\circ\text{K}$, les états sont entièrement occupés jusqu'à E_F . Pour $T > 0^\circ\text{K}$, les états peuvent être partiellement occupés et la queue de la fonction de Fermi-Dirac entraîne le calcul d'un grand nombre d'états propres à des énergies de plus en plus élevées.

¹²Le nanofil considéré pour le calcul du pseudo-contact est un nanofil [110] de rayon $R = 1\text{nm}$, entouré par une grille de rayon $R_g = 3\text{nm}$ et entre lesquels est placé l'oxyde HfO_2 . De plus les corrections de self-énergie de l'électron dues aux charges images sont incluses dans le calcul.

premiers états sont remplis ($n > 1.25 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$), le décalage augmente plus rapidement ($\delta E_F(n : 1.25 \rightarrow 2.55 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}) \sim 3.4 \text{meV}$). Le déplacement du niveau de Fermi induit par le potentiel V_e^0 est quant à lui presque linéaire. Il est proportionnel à la densité électronique dans le nanofil. De plus les variations de E_F provoquées par le potentiel V_e^0 sont bien plus importantes que celles provenant du remplissage ($\delta E_F(n : 0 \rightarrow 2.55 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}) \sim 19.4 \text{meV}$).

4.3.2 Densités d'états

Maintenant que nous avons clarifié la situation électronique de notre système, nous pouvons nous intéresser aux propriétés de transport. Afin de mieux les interpréter, il est souvent préférable de regarder la densité d'états (DOS) qui, comme nous l'avons déjà vu, intervient dans l'analyse des performances en terme de transport.

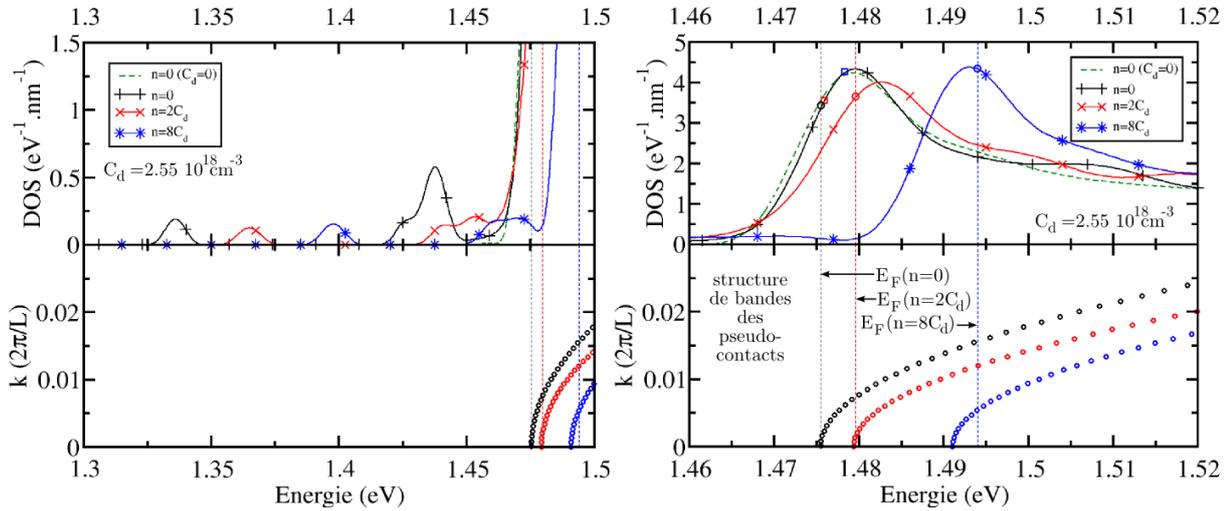


FIG. 4.8: Densités d'états de nanofils [110] non-dopés ($C_d = 0$), dopés ($C_d = 2.55 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$) et non-écrantés ($n = 0$), ainsi que celle pour des nanofils dopés et écrantés ($n = 2C_d$ et $n = 8C_d$). La structure de bandes des pseudo-contacts ainsi que l'énergie de Fermi correspondant aux différentes densités d'électrons ($n = 0, 2, 8C_d$) sont également données (en bas). Une seule bande électronique est présente dans la gamme d'énergie d'intérêt. A gauche : la densité d'états pour des énergies dans la bande interdite montrant les états localisés des dopants. A droite : la densité d'états pour des énergies proche du BBC.

Nous donnons sur la figure (Fig. 4.8 à gauche), la DOS pour des nanofils [110] non-dopés ($C_d = 0$), dopés ($C_d = 2.55 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$) et non-écrantés ($n = 0$), ainsi que celle pour des nanofils dopés et écrantés ($n = 2C_d$ et $n = 8C_d$). La structure de bandes des pseudo-contacts ainsi que les énergies de Fermi correspondant à chaque densité d'électrons sont données en dessous de la DOS. On constate que pour cette étude, où nous avons choisi

de regarder les propriétés de transport pour des densités de porteurs appartenant à l'intervalle ($n \in [0.1, 2.55] 10^{19} \text{cm}^{-3}$), le niveau de Fermi ne croise qu'une seule et unique bande électronique non dégénérée (voir chapitre 3, Fig. 3.8). Nous sommes donc dans une situation purement monobande¹³. Le pic dans la DOS (visuellement large sur la figure de droite) est donc la première singularité de Van Hove des électrons de conduction. On observe que la DOS déborde dans la bande interdite du nanofil. C'est pourquoi, pour $n = 0$ et $C_d = 0$ par exemple, on obtient une DOS : $\rho(E_F(n = 0) = E_{BBC}(n = 0))$ qui n'est pas égale à 0.

En comparant la DOS pour $\{C_d = 0, n = 0\}$ avec celle pour $\{C_d = 2.55 10^{18} \text{cm}^{-3}, n = 0\}$, on constate que les deux densités d'états sont presque similaires. La singularité de Van Hove n'est pas dégradée par la présence des dopants contrairement à ce qui a été observé pour le désordre de rugosité. En fait la seule différence significative est la présence de plusieurs pic satellites dans la bande interdite (à des énergies $E \sim 1.33, 1.42, 1.43 \text{eV}$, voir figure 4.8 à gauche) correspondants aux états localisés des dopants¹⁴. On peut donc s'attendre a priori, à obtenir des propriétés de transport meilleures que dans l'étude de la rugosité de surface. Lorsqu'on regarde ensuite la DOS pour $\{C_d = 2.55 10^{18} \text{cm}^{-3}, n = 2C_d\}$ et pour $\{C_d = 2.55 10^{18} \text{cm}^{-3}, n = 8C_d\}$, on aperçoit un décalage rigide induit par le potentiel électrostatique V_e^0 , mais la forme générale de la densité d'états ne change pas beaucoup. Les différences entre la DOS des cas écrantés et non-écrantés sont donc assez faibles. On pourrait donc penser que l'impact de l'écrantage sur les propriétés de transport sera relativement faible.

4.3.3 Transport diffusif

Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen est une mesure presque directe de la nature et de la force des collisions qui règnent dans un système désordonné. En calculant le libre parcours moyen (l) on pourra dire si la faible barrière induite par l'écrantage électronique influence réellement le transport. Sur la figure (Fig. 4.9 à gauche), on donne l en fonction de l'énergie pour des nanofils dopés et pour 3 cas différents : non-écranté ($n = 0$), écranté par $n = 2C_d$ et par $n = 8C_d$. Sur cette figure on donne également la position des niveaux de Fermi dans le cas écranté ($E_F(n = 0), E_F(n = 2C_d)$ et $E_F(n = 8C_d)$) ainsi que dans le cas non-écranté ($E_F - V_e^0(n = 2C_d)$ et $E_F - V_e^0(n = 8C_d)$). L'intersection des lignes verticales (niveaux de Fermi) avec les courbes de libre parcours moyen correspondantes est marquée par un cercle pour le cas écranté ou par un carré pour le cas non-écranté. Les valeurs de libre parcours moyen associées à ces symboles (cercles et carrés) permettent de tracer l en fonction de la densité électronique (Fig. 4.9 à droite). On observe que le libre parcours moyen est plus faible dans le cas écranté que dans le cas non-écranté, montrant ainsi que

¹³Ici, la levée de dégénérescence en Γ entre les deux minima de bandes de conduction des nanofils [110], induite par le couplage intervallée, reste présente dans le cas des nanofils dopés contrairement au cas des nanofils rugueux.

¹⁴On précise au passage que d'après les énergies des pic satellites et de l'énergie E_{BBC} on peut déduire l'énergie d'ionisation des dopants. Notamment on trouve ici plusieurs énergies d'ionisation (dépendant du dopant et de sa position dans le nanofil). On a $E_{\text{ionisation}} \sim 145, 55, 45 \text{meV}$. A température ambiante une fraction de ces 4 dopants a donc une bonne chance d'être ionisée.

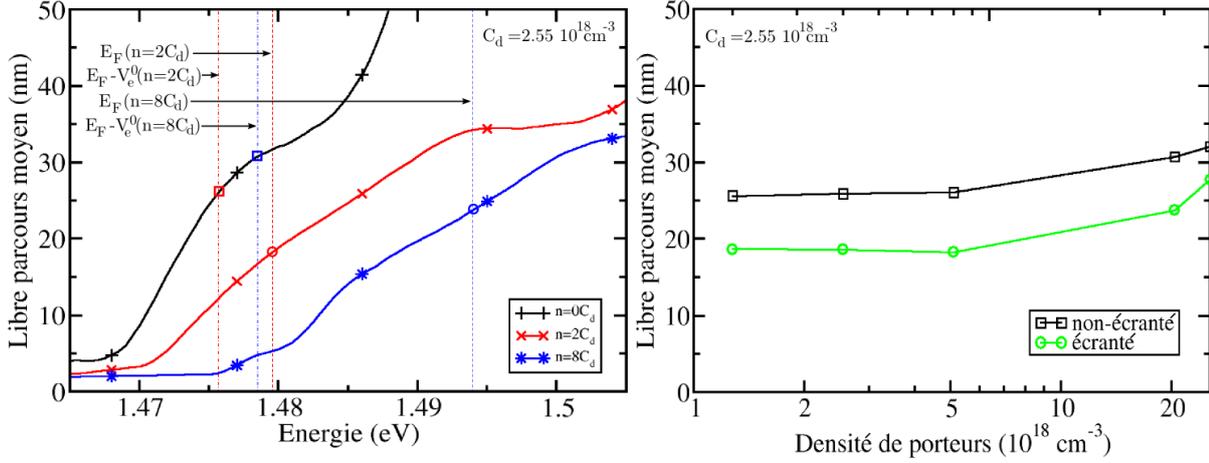


FIG. 4.9: A gauche : Libre parcours moyen (l) de nanofils [110] dopés ($C_d = 2.55 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$) dans le cas non-écranté ($n = 0$), ainsi que dans le cas écranté ($n = 2C_d$ et $n = 8C_d$). L'énergie de Fermi correspondant aux différentes densités d'électrons est donnée par les lignes verticales pointillées dans le cas non écranté ($E_F - V_e^0(n = 2C_d)$ et $E_F - V_e^0(n = 8C_d)$) et dans le cas écranté ($E_F(n = 2, 8C_d)$). L'intersection des niveaux de Fermi avec les courbes de l correspondantes est marquée par un cercle pour le cas écranté ou par un carré pour le cas non-écranté. A droite : Libre parcours moyen dans les cas écrantés et non-écrantés en fonction de la densité de porteurs (n).

la faible barrière de potentiel provoquée par l'écrantage dégrade bel et bien les propriétés de transport. L'effet néfaste de cette barrière n'est donc visiblement pas compensé par l'effet a priori bénéfique du réhaussement du fond du puits de potentiel.

Les libres parcours moyen varient de $l(n = 1.0 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}) \simeq 25 \text{nm}$ à $l(n = 2.55 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}) \simeq 32 \text{nm}$ en absence de l'écrantage, tandis que pour le cas écranté on obtient des libre parcours moyen de l'ordre de $l(n = 5.1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}) \simeq 18 \text{nm}$ à $l(n = 2.55 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}) \simeq 28 \text{nm}$. Ces valeurs de libre parcours moyen, pour des densités de porteurs similaires, sont nettement supérieures à celles calculées dans l'étude sur la rugosité (Fig. 3.17). Néanmoins nous avons considéré une concentration de dopants (C_d) standard dans les semiconducteurs tel que le silicium, c'est à dire $C_d = 2.55 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Pour des concentrations plus élevées il est probable qu'on atteigne une intensité de désordre du même ordre de grandeur que celle provoquée par la rugosité de surface étudiée dans le chapitre précédent.

Conductivité

Nous avons ensuite calculé la conductivité semi-classique à température ambiante ($\sigma_{sc \text{ } 300K}$) pour $C_d = 2.55 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Nous avons calculé la conductivité à température ambiante en utilisant la fonction de Fermi-Dirac (Eq. 3.11). Pour $T = 300^\circ \text{K}$, l'occupation des

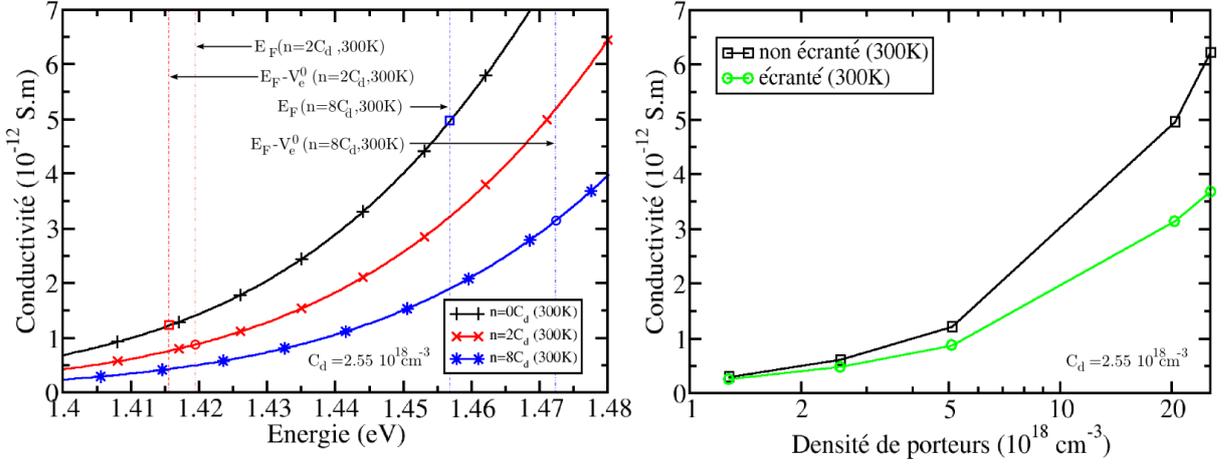


FIG. 4.10: A gauche : Conductivité des électrons (σ_{sc}) à $T = 300^\circ\text{K}$ pour des nanofils [110] dopés ($C_d = 2.55 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$) dans le cas non-écranté ($n = 0$), ainsi que dans les cas écrantés ($n = 2C_d$ et $n = 8C_d$). L'énergie de Fermi pour $T = 0^\circ\text{K}$ et correspondant aux différents nombre d'électrons est donnée par les lignes verticales pointillées dans le cas non écranté ($E_F - V_e^0$ ($n = 2C_d$) et $E_F - V_e^0$ ($n = 8C_d$)) et dans le cas écranté (E_F ($n = 2, 8C_d$)). L'intersection des niveaux de Fermi avec les courbes de σ_{sc} correspondantes est marquée par un cercle pour le cas écranté ou par un carré pour le cas non-écranté. A droite : Conductivité à $T = 300^\circ\text{K}$, dans les cas écrantés et non-écrantés en fonction de la densité de porteurs.

niveaux électroniques est partielle¹⁵. Nous nous sommes donc assuré tout d'abord que le potentiel électronique V_e^0 ne variait pas trop sous l'influence du changement d'occupation des états propres du système ; puis nous avons vérifié que la fonction χ_0 à $T = 300^\circ\text{K}$ ne modifiait pas tellement la réponse électronique du nanofil en ce qui concerne l'écrantage. Nous pouvons donc utiliser les mêmes potentiels qu'à température nulle et considérer que l'effet de la température sur les propriétés de transport, comme la conductivité ou la mobilité, ne s'inclut qu'au travers de l'équation (Eq. 2.50, ou Eq. 3.11). Pour finir, il faut calculer de nouvelles énergies de Fermi à température ambiante. En effet, pour une densité d'électrons donnée (n), $E_F(n, T = 0^\circ\text{K}) \neq E_F(n, T = 300^\circ\text{K})$. En particulier l'énergie de Fermi pour n fixé, diminue quand la température augmente à cause de la queue de la fonction de Fermi-Dirac qui vient occuper rapidement de nombreux états. On a trouvé $E_F(n = 2C_d, T = 300^\circ\text{K}) = 1.419 \text{eV}$ et $E_F(n = 8C_d, T = 300^\circ\text{K}) = 1.472 \text{eV}$. Les conductivités sont présentées sur la figure (Fig. 4.10). On constate une nouvelle fois que la conductivité dans le cas écranté est plus faible que celle dans le cas non-écranté. La conductivité varie dans la gamme $[0, 6] \cdot 10^{-12} \text{S.m}$, pour des densités de porteurs $n \in [0, 2.55] \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

¹⁵Certains états de plus hautes énergies peuvent être occupés sous l'effet de la queue de la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

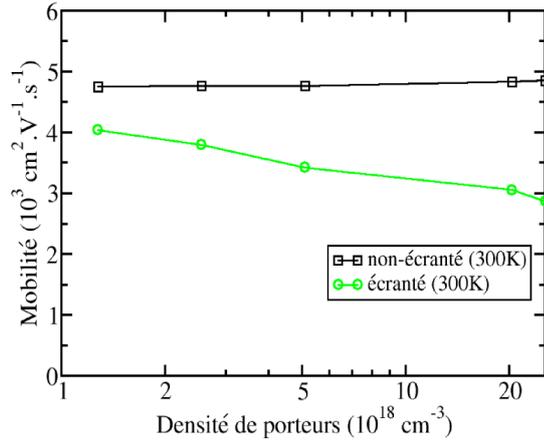


FIG. 4.11: Mobilités à $T = 300^\circ\text{K}$ pour des nanofils [110] dopé ($C_d = 2.55 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), dans les cas écrantés et non-écrantés en fonction de la densité de porteurs.

Mobilité

La mobilité des porteurs de charge a également été calculée pour cette concentration de dopants ($C_d = 2.55 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Les mobilités à $T = 300^\circ\text{K}$ sont présentées sur la figure (Fig. 4.11). En reportant les valeurs de mobilité correspondantes aux différentes énergies de Fermi nous obtenons la mobilité en fonction de la densité d'électrons (n) dans les cas écrantés et non-écrantés. On trouve des mobilités qui varient dans la gamme $\sim [3 - 5] \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. On remarque que les mobilités dans le cas écranté sont systématiquement plus faibles que celles du cas non-écranté, confirmant encore une fois l'effet dégradant de la faible barrière de potentiel induit par l'écrantage électronique. De plus, la mobilité qui est approximativement constante dans le cas non-écranté, décroît avec la densité de porteurs dans le cas écranté.

4.4 Conclusion

Nous venons de voir dans cette étude quel était l'impact des dopants sur le transport dans de petits nanofils de silicium. Nous avons tout d'abord présenté le problème de l'ionisation des dopants dans les nanofils. Ce problème a été traité dans la littérature et une étude [7] a montré que dans de petits nanofils ($R = 1 \text{ nm}$), le dopage pouvait être défavorable puisque l'énergie d'ionisation des dopants augmente très rapidement sous les effets de confinement spatial. Toutefois la situation peut s'améliorer lorsqu'on considère la présence d'un oxyde dit *high-k* (constante diélectrique élevée) comme c'est le cas pour HfO_2 . De plus la présence d'une grille annulaire permet d'écranter le potentiel de dopant et donc de diminuer encore plus l'énergie d'ionisation [8]. Malgré tout cela, si on considère un nanofil de rayon $R = 1 \text{ nm}$, entouré d'une grille métallique $R_g = 3 \text{ nm}$ avec donc une couche d'oxyde de 2 nm de HfO_2 entre eux deux, l'ionisation naturelle des dopants (phosphore : P) par effet de température (à $T = 300^\circ\text{K}$) n'est pas complète. Cela nous conduit à considérer deux cas de figures. Le premier cas est une situation où l'on suppose que les dopants sont effectivement ionisés, tandis que dans le second cas les dopants restent non-ionisés. Nous avons présenté ici le premier cas uniquement car cette étude n'est pas encore totalement achevée. Nous avons intégré les effets d'écrantage électronique dans le calcul du potentiel de dopants à l'aide de la théorie de la réponse linéaire. En

calculant des potentiels écrantés et non-écrantés nous avons pu constater les effets de cet écrantage sur les propriétés de transport de nanofils dopés. En particulier nous avons vu que l'écrantage, en plus de diminuer la profondeur du puits de potentiel généré par le phosphore, créait dans le nanofil une légère barrière de potentiel de part et d'autre du dopant. Même si la hauteur de cette barrière reste faible, son extension est assez grande. En calculant les propriétés de transport telles que le libre parcours moyen, la mobilité et la conductivité semi-classique, nous avons pu montrer que cette barrière provenant de l'écrantage des électrons, était néfaste ; du moins pour les densités de porteurs considérées ($n \in [0.1, 2.55] 10^{19} \text{cm}^{-3}$). Nous avons toutefois trouvé que les libres parcours moyen compris dans la gamme $[18, 32] \text{nm}$ pour les nanofils dopés (écranté et non-écranté) sont plus élevés que ceux calculés au chapitre 3 pour des nanofils rugueux (avec pour longueur de corrélation $L_r = 2.17 \text{nm}$). Ensuite nous avons vu que les mobilités de porteurs de charge (Fig. 4.11) variaient de 3 à $5 \cdot 10^3 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est également bien supérieur à ce que nous avons pu mesurer dans le cas de la rugosité (Fig. 3.23). Pour la conductivité semi-classique (σ_{sc}) nous avons obtenu également des valeurs plus élevées qui variaient dans la gamme $[0, 6] 10^{-12} \text{S} \cdot \text{m}$. Pour compléter cette étude, il faut désormais s'intéresser à d'autres concentrations de dopants. Ici nous avons vu l'effet d'une concentration typique $C_d \sim 2.55 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Pour vérifier l'effet de la concentration sur les propriétés de transport il faudrait augmenter C_d jusqu'à atteindre au moins des mobilités de l'ordre de grandeur de celles calculées dans le cas de la rugosité. Ainsi nous pourrions savoir quel désordre entre le dopage et la rugosité est le plus limitant en fonction de leur paramètre d'intensité (L_r et C_d). De plus pour totalement conclure sur l'effet du dopage il faut analyser la situation dans un cas de dopants non-ionisés.

Bibliographie

- [1] S. J. Whang, S. Lee, D. Z. Chi, W. F. Yang, B. J. Cho, Y. F. Liew and D. L. Kwong, *Nanotechnology* **18**, 275302 (2007)
- [2] A. Colli, A. Fasoli, C. Ronning, S. Pisana, S. Piscanec and A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **8**, 2188 (2008)
- [3] Y. Cui, X. Duan, J. Hu and C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5213 (2000)
- [4] J. H. Oh and D. Ahn, *Phys. Rev. B* **77**, 035313 (2008)
- [5] J. Zhong and G. M. Stocks, *Nano Lett.* **6**, 128 (2006)
- [6] T. Markussen, R. Rurali, A. P. Jauho and M. Brandbydige, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 076803 (2007)
- [7] M. Diarra, Y. M. Niquet, C. Delerue and G. Allan, *Phys. Rev. B* **75**, 045301 (2007)
- [8] M. Diarra, C. Delerue, Y. M. Niquet and G. Allan, *J. Appl. Phys.* **103**, 073703 (2008)
- [9] Y. M. Niquet, A. Lherbier, N. H. Quang, M. V. Fernandez-Serra, X. Blase and C. Delerue, *Phys. Rev. B* **73**, 165319 (2006)
- [10] M. Diarra, Thèse intitulée : *Etude théorique de nanofils semiconducteurs* (2008)
- [11] A. S. Martins, J. G. Menchero, R. B. Capaz and B. Koiller, *Phys. Rev. B* **65**, 245205 (2002)
- [12] M. V. Fernandez-Serra, C. Adessi and X. Blase, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 166805 (2006)
- [13] H. Peelaers, B. Partoens and F. M. Peeters, *Nano Lett.* **6**, 2781 (2006)
- [14] M. V. Fernandez-Serra, C. Adessi and X. Blase, *Nano Lett.* **6**, 2674 (2006)
- [15] C. Delerue and M. Lannoo, ouvrage intitulé *Nanostructures - Theory and Modelling*, Springer-Verlag, Berlin (2004)
- [16] J. G. Menchero, R. B. Capaz and B. Koiller, *Phys. Rev. B* **59**, 2722 (1999)
- [17] M. Lannoo, C. Delerue and G. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3415 (1995)
- [18] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo and E. Martin, *Phys. Rev. B* **52**, 11982 (1995)

Chapitre 5

Le graphène

5.1 Introduction

Le graphène, bien qu'il soit connu d'un point de vue théorique depuis longtemps, est un matériau qui a été obtenu expérimentalement il y a quatre ans (2004) [1]. Les mobilités élevées mesurées dans ce matériau [2] ont relancé de façon abondante les études expérimentales et fondamentales le concernant. Nous avons déjà décrit dans l'introduction générale de cette thèse (Sec. 1.3) la structure cristalline et électronique du graphène et nous avons vu notamment quelles étaient ses propriétés électroniques quelque peu particulières qui suscitent tant d'intérêts. C'est sans nul doute, un matériau attrayant en terme de transport électronique, qui justifie que l'on explore ses propriétés au travers d'études comme celles que nous proposons ici [3, 4].

Nous avons réalisé deux études sur le transport mésoscopique dans le graphène avec deux différents types de désordre. La première étude porte sur le désordre d'Anderson, un désordre modèle. Il s'agit d'un désordre qui s'applique facilement aux méthodes de liaisons fortes et qui représente ni plus ni moins qu'un bruit blanc (c'est à dire un bruit non corrélé) dans le matériau. Pour la deuxième étude, nous nous sommes intéressés à l'influence des dopants, et particulièrement au bore (B), sur le transport dans le graphène. Ce chapitre est donc scindé en deux parties dédiées chacune à un type de désordre.

Notre but est de vérifier si l'on obtient effectivement des mobilités élevées en effectuant des simulations du transport de type Kubo-Greenwood et d'explorer jusqu'à quel point ses fortes mobilités peuvent se maintenir face à une intensité croissante du désordre. Derrière les questions de performances des dispositifs électroniques, il y a également des questions fondamentales concernant le transport dans le graphène $2D$ qui nécessiteraient des études plus spécifiques, mais dont nous pouvons apporter quelques éléments de réponses. Notamment l'existence ou non d'un minimum de conductivité dans les matériaux $2D$ (voir Sec. 2.4.2) est une question qui reste encore très controversée aujourd'hui. Par ailleurs, il est prévu que le type de désordre ait une importance capitale dans les propriétés de transport du graphène. En effet, on parle dans la littérature de désordre courte portée (*short-range*) et de désordre longue portée (*long-range*) [5, 6, 7]. Nous allons exposer la raison pour laquelle ce genre de classification entre les différents désordres est important dans le cas du graphène.

Désordre courte portée et longue portée

Nous avons vu (Fig. 1.13) que la structure électronique du graphène, proche du niveau de Fermi, avait la forme d'une paire de cônes de Dirac. Autrement dit, le graphène 2D possède une dispersion linéaire, isotrope, et symétrique entre trous et électrons. Les fonctions d'ondes du graphène ont également une propriété de chiralité (ou d'hélicité), associée à un *isospin* (ou *pseudo-spin*), et relative à l'existence de deux sous réseaux triangulaires (Fig. 1.12) [8]. Cette dispersion dans le graphène est décrite par deux cônes bien distincts. Il y a donc deux points de Dirac que l'on note K et K' (voir chapitre 1).

En présence d'un potentiel de désordre, les porteurs de charges subissent des collisions. Du point de vue de la structure électronique, ces collisions correspondent à des diffusions d'un état électronique vers un autre état. Les probabilités de diffusion entre états sont déterminées par le potentiel de désordre (plus précisément par la fonction d'autocorrélation du désordre). Pour le graphène, la question est de savoir si les collisions peuvent entraîner une transition d'un cône de Dirac à l'autre ($K \rightarrow K'$). Comme le montre la figure (Fig. 5.1 à gauche), les deux cônes de Dirac sont séparés dans l'espace réciproque par la distance $d_{KK'}$. Cette distance correspond dans l'espace réel à une distance de l'ordre de 2.6 fois la distance interatomique (d_{CC}) (représentée par le cercle hachuré sur la figure au centre). On rappelle qu'une distance longue dans l'espace réciproque correspond à une distance courte dans l'espace réel et inversement. Un désordre courte portée dans l'espace réel, c'est à dire un désordre avec des corrélations sur des distances de l'ordre de 2 à 3 fois la distance interatomique, permet de coupler les deux cônes de Dirac et donc d'autoriser les diffusions intervallées. Au contraire un désordre longue portée, autrement dit un désordre possédant des corrélations à longue portée ($\gtrsim 3 d_{CC}$), ne permet pas ou peu les transitions intervallées et le transport est alors contrôlé plutôt par les diffusions intravallées ($K \rightarrow K$ et/ou $K' \rightarrow K'$).

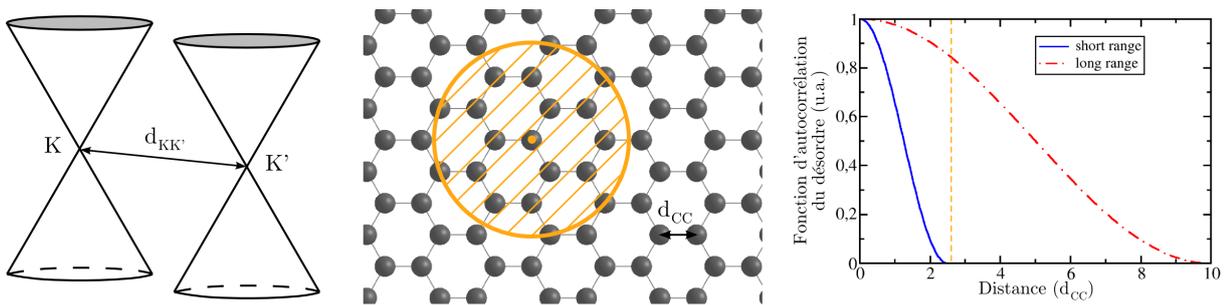


FIG. 5.1: De gauche à droite : Les deux cônes de Dirac séparés par la distance $d_{KK'}$. Un plan de graphène avec un cercle hachuré de rayon ($\sim 2.6d_{CC}$) correspondant à la distance $d_{KK'}$ dans l'espace réel. Schéma montrant deux exemples types d'un désordre courte et longue portée. La fonction d'autocorrélation du désordre est donné en unités arbitraires.

Nous allons étudier dans la prochaine section le désordre d'Anderson qui est un désordre courte portée. Ensuite nous étudierons le cas du dopage du graphène par des atomes de bore, dont le potentiel de désordre plus réaliste est plutôt à courte portée mais possède également des composantes à plus longue portée.

5.2 Désordre d'Anderson

5.2.1 Modèle du désordre d'Anderson

Pour décrire la structure électronique du graphène, nous avons utilisé un modèle de liaisons fortes assez simple mais efficace qui est le modèle $\pi - \pi^*$. Ce modèle décrit les liaisons π du graphène, formées par les orbitales p_z (\perp au plan), qui sont celles qui participent au transport. Il s'agit donc d'un modèle de type p_z , 1^{er} voisins, deux centres et orthogonal comprenant deux paramètres : l'énergie sur site $E_{p_z} = 0\text{eV}$ et l'énergie de saut $\gamma = 2.7\text{eV}$. Ce modèle décrit bien la structure électronique du graphène dans la gamme d'énergie $\pm 8\text{eV}$ autour des points de Dirac.

Le désordre d'Anderson est un désordre modèle qui permet d'explorer la localisation d'Anderson, appelée aussi localisation forte [9]. C'est un désordre de type bruit blanc qui s'applique facilement aux modèles de liaisons fortes. En effet, l'idée est d'introduire un bruit électronique en modifiant aléatoirement les paramètres sur site du modèle de liaisons fortes. Le désordre d'Anderson consiste donc à modifier l'énergie sur site avec une fluctuation aléatoire ($E = E_{p_z} + \delta E$). L'unique paramètre de ce modèle (W), fixe l'amplitude maximale des fluctuations ($\delta E \in [-W\gamma/2, +W\gamma/2]$) (Fig. 5.2). L'intensité du désordre d'Anderson est donc contrôlée par W que nous avons choisi pour cette étude dans la gamme $W \in [1.0, 2.5]$.

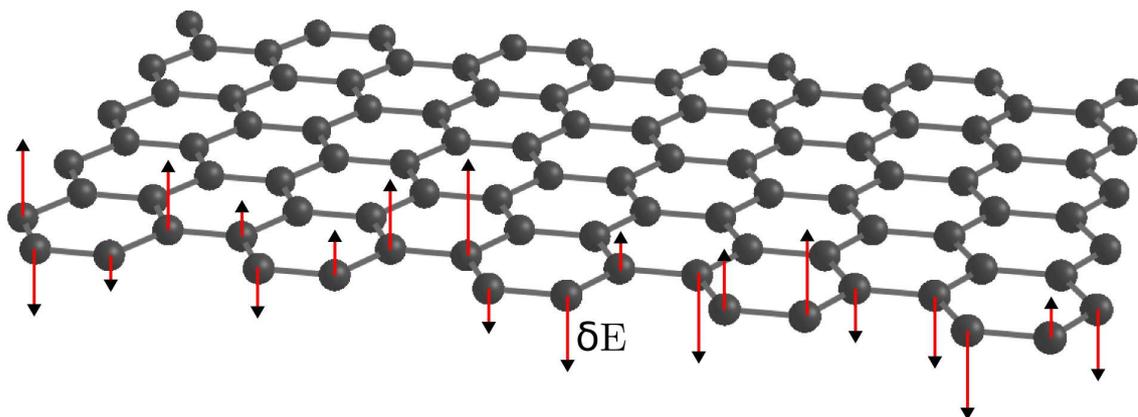


FIG. 5.2: Schéma représentatif du désordre d'Anderson. Dans le désordre d'Anderson, on modifie les énergies sur site avec une fluctuation aléatoire δE (représentée par des flèches). L'amplitude des fluctuations est contrôlée par l'unique paramètre W qui fixe l'intensité du désordre ($\delta E \in [-W\gamma/2, +W\gamma/2]$). (Sur la figure nous n'avons dessiné des flèches que sur les premiers atomes de carbone mais le désordre d'Anderson s'applique bien à tous les atomes de carbone.)

5.2.2 Effets du désordre sur la densité d'états

Nous allons maintenant présenter la densité d'états (DOS) du graphène 2D idéal puis nous allons étudier les effets du désordre d'Anderson sur cette densité d'états.

Tout d'abord, nous avons vu dans l'introduction générale de cette thèse (Sec. 1.3.1), que la dispersion était linéaire proche des points de Dirac ($E(\mathbf{k}) = \hbar|\mathbf{k}|v$). La forme complète de la relation de dispersion valable pour les énergies comprises dans l'intervalle $[-8, +8]$ eV est donnée par

$$E(k_x, k_y) = \pm\gamma\sqrt{3 + f(k_x, k_y)} \quad (5.1)$$

$$f(k_x, k_y) = 2\cos(\sqrt{3}k_y d_{CC}) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y d_{CC}\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x d_{CC}\right) \quad (5.2)$$

A partir de cette relation de dispersion il est possible de dériver analytiquement une expression pour la densité d'états correspondante [8]. Nous ne donnons pas ici cette forme analytique complexe de la densité d'états mais nous retiendrons simplement que la DOS du graphène 2D est caractérisée par deux principales signatures : une dépendance linéaire à basse énergie ($\rho(E) = \frac{2E}{\pi v^2 \hbar^2}$, spin et dégénérescence de vallée K, K' inclus) et deux singularités de Van Hove positionnées à $E = \pm\gamma$ comme le montre la figure (Fig. 5.3). La symétrie électrons/trous de la structure de bandes se retrouve sur la densité d'états.

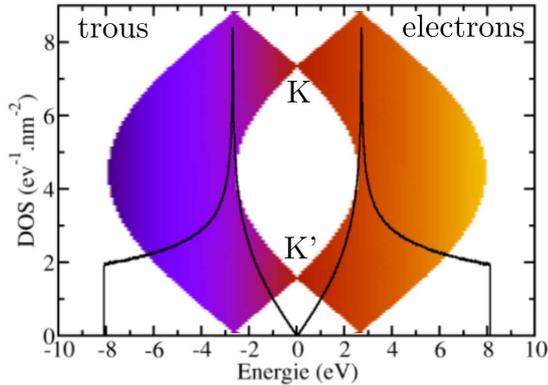


FIG. 5.3: Densité d'états du graphène idéal avec sa structure de bandes en arrière plan. La densité d'états est caractérisée par une dépendance linéaire aux énergies proche des points de Dirac ($E = 0$ eV), et deux singularités de Van Hove à $E = \pm\gamma = \pm 2.7$ eV.

Nous avons vu au chapitre 2, que les singularités de Van Hove étaient systématiquement dégradées par la présence du désordre de rugosité de surface. Il en va de même pour les singularités de Van Hove du graphène lorsqu'on ajoute le désordre d'Anderson [10]. Nous comparons sur la figure (Fig. 5.4) la DOS d'un plan de graphène idéal avec celles de plans de plus en plus désordonnés. En plus de la dégradation progressive des deux singularités de Van Hove, on observe une légère augmentation de la DOS au niveau de l'énergie correspondant aux points de Dirac. On appellera cette énergie E_{Dirac} (ici $E_{Dirac} = 0$ eV). Cette augmentation, probablement due à la création d'états localisés, concorde avec les résultats obtenus par d'autres études [5, 10]. La symétrie électrons/trous est conservée malgré l'introduction du désordre. On pouvait s'y attendre puisqu'un bruit blanc tel que le désordre d'Anderson n'a aucune raison de dégrader plus fortement le transport d'un type de porteurs plutôt qu'un autre.

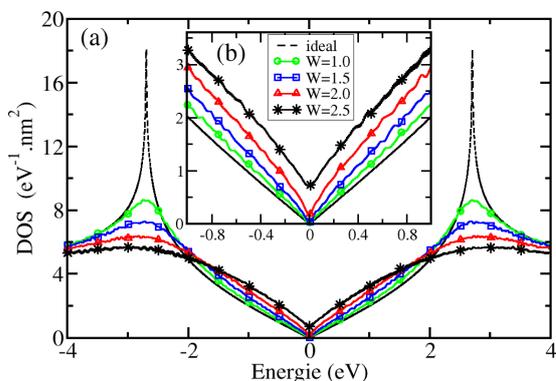


FIG. 5.4: (a) : Comparaison entre la densité d'états du graphène idéal (ligne pointillée) et la densité d'états de plans de graphène désordonnés pour différentes valeur de W et sur la gamme d'énergie $[-4, +4]$ eV. On observe d'une part la dégradation des deux singularités de Van Hove et d'autre part une augmentation de la densité d'états au niveau de E_{Dirac} . (b) : Agrandissement sur la zone d'énergie proche de E_{Dirac} de façon à bien distinguer cette augmentation de la DOS.

5.2.3 Transport purement diffusif

Nous allons étudier les propriétés de transport diffusif du graphène en présence du désordre d'Anderson. Nous verrons en particulier quelles sont les valeurs de mobilités et de libre parcours moyen que l'on peut atteindre dans le graphène en fonction de l'intensité du désordre. Nous avons effectué des simulations de transport sur des plans de graphène très grands, c'est à dire, sur des plans de graphène de taille $\sim 185 \times 320$ nm² englobant ~ 2 millions d'atomes de carbone. En effet, d'après les larges mobilités obtenues expérimentalement on peut s'attendre à mesurer des libres parcours moyen assez élevés. Or, il est nécessaire d'utiliser pour les simulations de type Kubo-Greenwood, des systèmes de dimension au moins aussi large que le libre parcours moyen afin d'éviter tout effet de périodicité dans le potentiel de désordre qui pourraient nuire à la description des effets d'interférences quantiques.

Nous commencerons par étudier la conductivité semi-classique (σ_{sc}) et nous discuterons du minimum de conductivité (σ_{sc}^{min}) dans le graphène 2D. Puis nous présenterons les résultats de calculs de mobilités et de libres parcours moyen. Pour finir, nous analyserons la dépendance temporelle de la diffusivité afin d'explorer les phénomènes de localisation dans le graphène 2D et nous discuterons, en guise d'ouverture, du problème de transition métal-isolant.

Conductivité semi-classique

La conductivité des systèmes bidimensionnels s'exprime en Siemens, autrement dit la conductivité s'apparente à une conductance. En fait en l'absence de contacts, la conductivité semi-classique et la conductance en régime diffusif ne sont qu'une seule et même quantité pour les systèmes 2D¹. On a donc $G = \sigma_{sc}$. Au lieu d'exprimer la conductivité en Siemens, nous l'exprimerons donc en fraction de G_0 ($G_0 = \frac{2e^2}{h}$ étant le quantum de conductance).

¹En effet, nous avons vu (Sec. 2.3) que la loi d'Ohm donne $G = \sigma_{sc}L^{d-2}$. Donc pour un système $d = 2$ on a $G = \sigma_{sc}$.

Nous allons nous intéresser à l'existence d'un minimum de conductivité dans le graphène. Nous avons vu (Chap. 2, Sec. 2.4.2 et Sec. 2.4.3), qu'avec un argument assez simple et en considérant une seule bande électronique d'électrons libres, on pouvait trouver une valeur minimale de la conductivité, à caractère universel pour les systèmes bi-dimensionnels, $\sigma_{sc\ 2D}^{min} \simeq \frac{G_0}{2}$. En appliquant ce même argument au graphène on trouve² $\sigma_{sc\ graphène}^{min} \simeq G_0$. Dans cette approche, on ne décrit pas les phénomènes physiques qui sont à l'origine de la localisation ; l'existence du minimum de conductivité est dans ce cas reliée à l'existence d'une valeur minimale du libre parcours moyen, $l \sim a$, où a est de l'ordre de grandeur de la distance inter-atomique.

Le modèle de transport de Kubo-Greenwood inclut les phénomènes d'interférences quantiques menant à la localisation. On peut donc avec ce modèle analyser beaucoup plus rigoureusement la situation électronique, et notamment l'existence d'un minimum de conductivité, dans le graphène. Dans le modèle de Kubo-Greenwood, pour calculer la conductivité *totale* (σ_{tot}), celle qui inclut les éventuels phénomènes d'interférences quantiques, on regarde la limite thermodynamique : $\sigma_{tot} = \lim_{t \rightarrow \infty} \sigma(t)$. Si il existe un ou plusieurs mécanismes brisant la cohérence de phase lors de la propagation des électrons alors la conductivité totale tend vers la conductivité semi-classique $\sigma_{tot} = \lim_{t \rightarrow \infty} \sigma(t) = \sigma_{sc}$. Nous avons calculé σ_{sc} dans des plans de graphène de plus en plus désordonnés. Nous allons voir que l'on obtient bien une valeur σ_{sc}^{min} pour le graphène. Cette valeur n'est pas tout à fait égale à G_0 comme le prévoit l'argument simple d'une valeur limite du libre parcours moyen utilisé précédemment mais correspond néanmoins à la valeur minimale obtenue par un traitement plus rigoureux en SCBA³, $\sigma_{sc}^{min} = \frac{2G_0}{\pi} \simeq 0.637G_0$ [5]. L'énergie associée à σ_{sc}^{min} est $E = E_{Dirac} = 0\text{eV}$.

Nous présentons sur la figure (Fig. 5.5), les conductivités semi-classiques calculées pour différentes intensités (W) de désordre. On observe que pour $W \geq 2.0$ et en $E = E_{Dirac}$, σ_{sc} atteint le minimum de conductivité $\sigma_{sc}^{min} = \frac{2G_0}{\pi}$ prévu le calcul SCBA. Il semble qu'il ne soit pas possible d'obtenir une conductivité semi-classique plus petite que $\sigma_{sc}^{min} = \frac{2}{\pi}G_0$, même si on continue d'augmenter l'intensité du désordre. La conductivité est donné sur la figure (Fig. 5.5) pour $T = 0^\circ\text{K}$ et pour $T = 300^\circ\text{K}$. Pour $W < 2.0$, la valeur de $\sigma_{sc}(E = E_{Dirac})$ à $T = 300^\circ\text{K}$ est plus élevée qu'à $T = 0^\circ\text{K}$. En effet la valeur de $\sigma_{sc}(E = E_{Dirac})$ peut augmenter par simple effet de lissage induit par la fonction de Fermi-Dirac. On a par exemple pour $W = 1.0$, $\sigma_{sc\ T=300K}(E_{Dirac}) \sim 6.6G_0 = 13.2\frac{e^2}{h}$ et $\sigma_{sc\ T=0K}(E_{Dirac}) \sim 4.2G_0 = 8.4\frac{e^2}{h}$. Pour $W \geq 2.0$, la valeur $\sigma_{sc}^{min} = \frac{2}{\pi}G_0$ est atteinte et semble bien être une borne inférieure pour la conductivité σ_{sc} dans le graphène.

D'après ces résultats la valeur σ_{sc}^{min} n'est pas atteinte systématiquement et dépend donc de plusieurs paramètres comme l'intensité du désordre ou la température. Cela peut expliquer pourquoi expérimentalement, on observe plusieurs valeurs de minimum de conductivité ($\sigma \in [3 - 5]e^2/h$) [11, 12]. Toutefois la résolution de notre méthode de calcul ne permet

²La valeur minimale de conductivité pour le graphène est deux fois plus grande à cause de la présence des deux vallées électroniques K, K' (les deux cones de Dirac) par rapport à l'unique vallée d'électron libre considérée précédemment.

³SCBA : *Self Consistent Born Approximation* : Approximation auto-cohérente de Born.

pas, dans le cas de faibles désordres, de garantir avec certitude la valeur exacte de σ_{sc} à $T = 0^\circ\text{K}$ et pour $E = E_{Dirac}$.

Nous avons néanmoins montré que pour W suffisamment élevé et dans le cas d'un désordre modèle de type courte portée comme celui d'Anderson on atteint bien σ_{sc}^{min} . Nous ne pouvons toutefois pas généraliser ce résultat pour des désordres plus réalistes et notamment pour des désordres à longue portée.

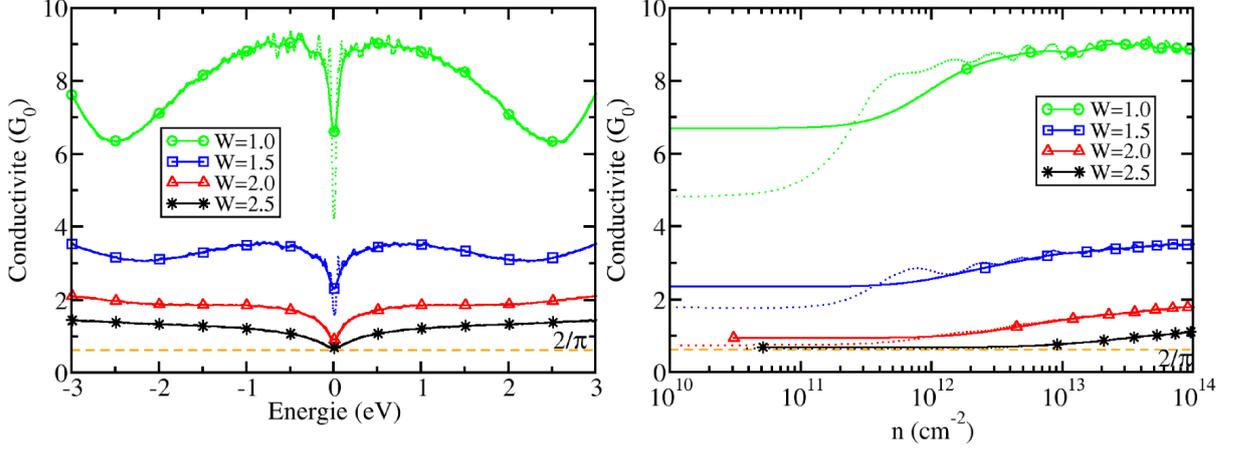


FIG. 5.5: Conductivité semi-classique σ_{sc} à $T = 0^\circ\text{K}$ (pointillés) et à $T = 300^\circ\text{K}$ (lignes pleines avec symboles) en fonction de l'énergie (à gauche) et en fonction de la densité de porteurs (à droite). On note que σ_{sc} tend vers le minimum $\sigma_{sc}^{min} = \frac{2}{\pi}G_0$ en $E = E_{Dirac}$ et pour des intensités de désordre élevées ($W \geq 2.0$).

Mobilité

Les mobilités mesurées expérimentalement dans le graphène (Fig. 5.6) atteignent des valeurs très élevées en comparaison aux mobilités accessibles dans les dispositifs CMOS à base de silicium. Typiquement la mobilité mesurée pour de faibles densités de porteurs ($n \lesssim 10^{11}\text{cm}^{-2}$) atteint aisément les $10^4\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [11, 13]. De plus, pour des énergies proche de E_{Dirac} , on observe une divergence de la mobilité liée à la forme de l'équation utilisée pour calculer la mobilité. En effet, d'après la formule générale de la mobilité $\mu = \frac{\sigma_{sc}}{ne}$, lorsque n tend vers 0 la mobilité diverge si σ_{sc} possède une valeur finie. Pour le graphène, à l'énergie de Dirac (E_{Dirac}), la densité d'états (ρ) ainsi que la densité de porteurs (n) s'annulent, tandis que la conductivité (σ_{sc}) possède une valeur finie. Ceci explique la divergence observée sur les courbes de mobilité. La mobilité, dans ces conditions, n'est donc pas une quantité physique bien définie. Il faut se placer à des densités de porteurs suffisamment grandes pour que les valeurs de mobilité calculées aient du sens.

Sur la figure (Fig. 5.7), nous présentons les mobilités calculées par simulation du transport en présence du désordre d'Anderson. Les mobilités sont données en fonction de l'énergie et en fonction de la densité de porteurs, pour différentes intensités du désordre.

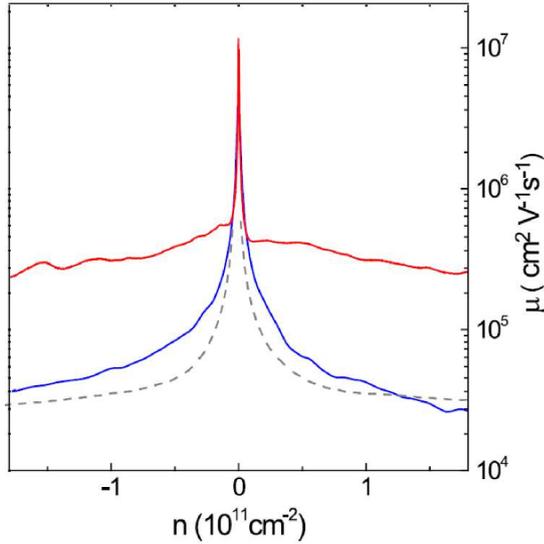


FIG. 5.6: Mobilités mesurées expérimentalement à $T = 4^\circ\text{K}$ dans des plans de graphène suspendus (lignes pleines) ou directement déposés sur le substrat (ligne pointillée) et connectés à des électrodes en or. Pour le cas du graphène suspendu, deux courbes sont présentées, la plus élevée est celle où le plan de graphène a subi un traitement thermique afin de diminuer le nombre d'impuretés. Ce traitement thermique augmente la mobilité de presque un ordre de grandeur [13].

Les valeurs de W choisies ($W \in [1.0, 2.5]$) sont assez élevées pour ce type d'étude. La raison est que nous n'avons pas pu calculer les propriétés de transport sur tout le spectre, et en particulier au niveau de E_{Dirac} , pour des valeurs inférieures à $W = 1.0$ car les temps de simulations pour observer clairement l'établissement du régime diffusif étaient hors de portée. Une valeur de $W = 1.0$ signifie des variations maximales de l'énergie sur site de 1.35eV ce qui est déjà conséquent pour un bruit blanc. Le fait de devoir monter à de très fortes intensités de désordre pour observer un régime diffusif avec le formalisme de Kubo-Greewood en espace réel montre déjà les qualités conductrices du graphène ainsi que la préservation de ses performances face au désordre.

Nous observons nettement sur la figure (Fig. 5.7) la divergence de la mobilité $\mu(E)$ près de E_{Dirac} . Pour avoir un ordre d'idée de la mobilité dans ces plans, il est préférable de mesurer la mobilité pour des densités de porteurs supérieures ou égales à $n = 10^{11}\text{cm}^{-2}$. Pour une telle densité ($n = 10^{11}\text{cm}^{-2}$) on a $\mu_{W=1.0} \sim 30\,000\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur correspond à la valeur mesurée expérimentalement sur un plan de graphène suspendu non traité thermiquement (Fig. 5.6). Toutefois, même si l'ordre de grandeur est bien le même, la comparaison directe est délicate car la nature exacte du désordre dans ce dispositif expérimentale n'est pas parfaitement connue.

Pour finir, nous avons tracé les mobilités à température nulle ($T = 0^\circ\text{K}$) en pointillés et à température ambiante ($T = 300^\circ\text{K}$) en lignes pleines. L'effet de la température sur les mobilités est relativement faible. On ne distingue pas les deux courbes sur le graphique représentant $\mu(E)$, mais sur le graphique représentant $\mu(n)$, on parvient à apercevoir de légères différences à faible densité de porteurs. Les valeurs de mobilité mesurées pour les électrons sont identiques à celles mesurées pour les trous. On conserve donc, comme précédemment pour la conductivité, la symétrie initiale entre les deux types de porteurs de charge.

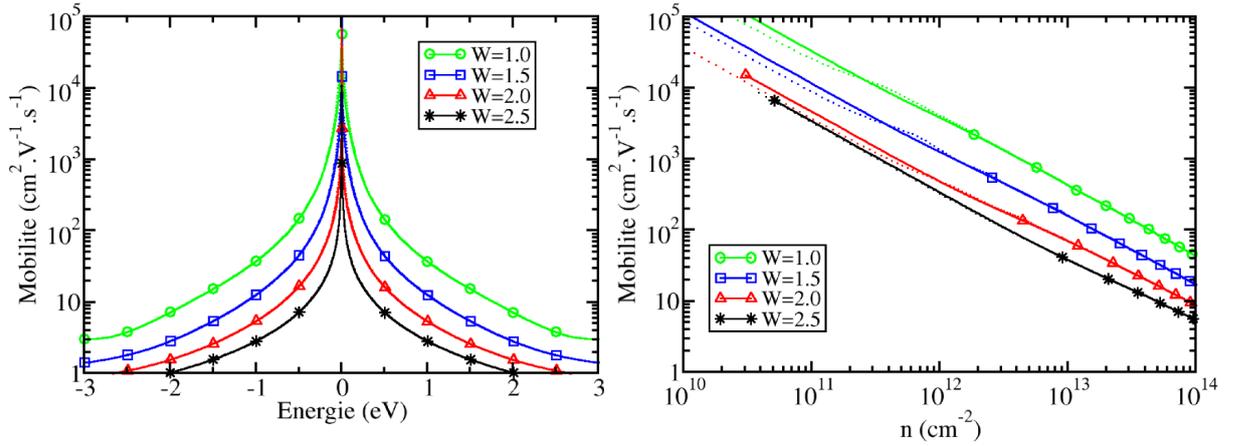


FIG. 5.7: Mobilités calculées à $T = 0^\circ\text{K}$ (lignes pointillées) et à $T = 300^\circ\text{K}$ (lignes pleines avec symboles) dans des plans de graphène pour différentes intensités de désordre. A gauche, les mobilités sont données en fonction de l'énergie. On observe une divergence précisément à E_{Dirac} . A droite, la mobilité des électrons uniquement (celle des trous étant symétrique) est donnée en fonction de la densité de porteurs.

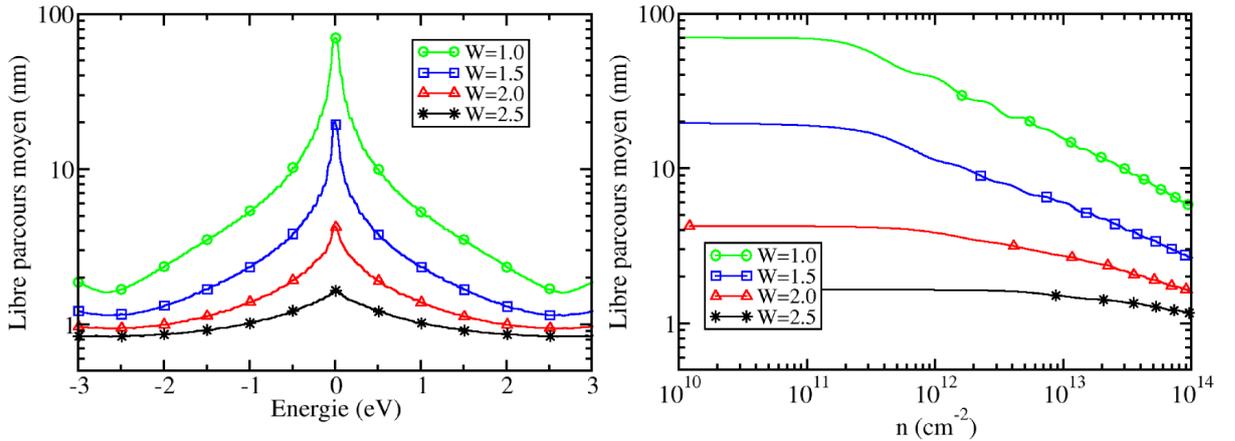


FIG. 5.8: Libre parcours moyen (l) de plans de graphène pour différentes intensités de désordre. A gauche : l en fonction de l'énergie. A droite : l en fonction de la densité de porteurs.

Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen est donné sur la figure (Fig. 5.8). On constate que les tendances générales sont à peu près similaires à celles observées sur la mobilité, excepté la divergence en E_{Dirac} . En effet le libre parcours moyen n'est pas inversement proportionnel à la densité de porteurs. Le libre parcours moyen (l) possède une valeur finie en $E = E_{Dirac} = 0\text{eV}$, qui atteint $l \simeq 70\text{nm}$ pour $W = 1.0$, mais qui chute rapidement avec l'intensité du désordre pour descendre à $l \simeq 1.5\text{nm}$ pour $W = 2.5$. La décroissance de l

en fonction de W peut en principe être prévue analytiquement. En effet, la règle d'or de Fermi permet de montrer que $l \propto \frac{1}{W^2}$. Toutefois, la règle d'or de Fermi n'est valable que dans un régime de faible désordre, ce qui n'est pas le cas ici pour $W \geq 1.0$. En effet, même si nous avons vérifié que la règle d'or de Fermi était presque vérifiée entre $W = 1.0$ et $W = 1.5$, pour de plus grandes valeurs de W on s'écarte franchement de la relation $l \propto \frac{1}{W^2}$.

Pour finir, on remarquera que les courbes de libre parcours moyen tendent à s'aplatir progressivement comme si elles atteignaient une valeur limite sur tout le spectre. Cette situation rappelle l'argument vu au chapitre 2 (Sec. 2.4.2), qui pour expliquer l'existence d'un minimum de conductivité introduisait une borne inférieure au libre parcours moyen ($l = a$) typiquement de l'ordre de la distance inter-atomique. Le calcul du libre parcours moyen pour des désordres aussi forts ($W \geq 2.5$) est compliqué puisqu'il nécessite un bon calcul de la vitesse à des temps de propagation très courts, ce qui s'avère difficile pour des raisons de précisions de la méthode. On ne peut donc pas calculer le libre parcours moyen (l), pour $W > 2.5$. Il n'est pas clair qu'il existe effectivement une valeur limite (l^{min}) pour le libre parcours moyen.

5.2.4 Du régime diffusif au régime de localisation

Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'existence des phénomènes de localisation qui apparaissent dans certaines conditions au delà du régime diffusif. Nous verrons au travers de la dépendance temporelle de la diffusivité ($D(t)$), qu'il existe bel et bien des phénomènes de localisation dans le graphène $2D$. Nous aborderons à cette occasion le problème de transition métal-isolant. Puis nous terminerons en calculant les longueurs de localisation (ξ) associées aux phénomènes de localisation observés sur la diffusivité.

Diffusivité

La diffusivité est une quantité qui décrit la propagation des paquets d'ondes en fonction du temps. Dans le modèle de Kubo-Greenwood, on a un accès direct à cette quantité par le calcul de l'écart quadratique moyen $\Delta X^2(t)$ (voir Chap. 2, Sec. 2.3). En effet on rappelle la définition que nous avons prise : $D(t) = \Delta X^2(t)/t$.

On a calculé $D(t)$ pour $E = E_{Dirac}$ et pour différentes valeurs de W ainsi que pour $W = 2.0$ et différentes valeurs de E (Fig. 5.9). On observe (Fig. 5.9 à gauche), que pour $W = 1.0$, la diffusivité atteint tout juste la saturation du régime diffusif pour des temps de propagation accessibles par nos simulations ($\sim 1.5 \cdot 10^{-12} s$). Nous ne pouvons donc pas conclure, pour $W = 1.0$, sur l'existence de phénomènes de localisation aux temps longs. Néanmoins pour $W > 1.0$, nous observons clairement une décroissance de la diffusivité reflétant l'apparition d'interférences quantiques menant à la localisation. Cette observation permet en principe de confirmer l'existence de la localisation en E_{Dirac} mais la résolution numérique en énergie ne permet pas de certifier complètement ce résultat⁴. Nous poursuivons l'analyse en regardant la diffusivité à différentes énergies en s'éloignant de $E_{Dirac} = 0eV$ et pour une intensité de désordre fixée ($W = 2.0$) (Fig. 5.9 à droite). Nous

⁴ E_{Dirac} est un point singulier où la densité d'états tend vers 0 et où le contrôle de la précision de la méthode n'a pas fait l'objet d'investigation poussée.

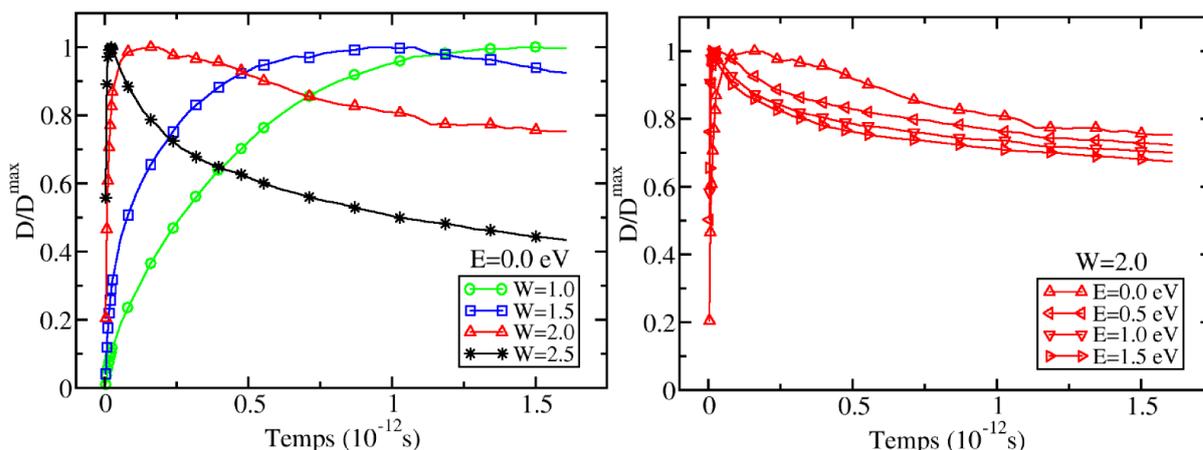


FIG. 5.9: Diffusivité en fonction du temps ($D(t)$) pour différentes intensités de désordre et différentes énergies. A gauche, $D(t)$ pour $W \in [1.0, 2.5]$ et pour une énergie fixée à $E = 0.0\text{eV}$. A droite, $D(t)$ pour $E \in [0.0, 1.5]\text{eV}$ (côté électrons) et pour W fixée à 2.0.

voyons que pour toutes les énergies considérées on trouve de nets effets de localisation sur la diffusivité⁵. Ce résultat semble être en accord avec la théorie de la loi d'échelle qui prévoit une localisation de tout les états quelle que soit l'énergie. Toutefois ce n'est pas suffisant pour confirmer totalement les prédictions de la théorie de la loi d'échelle. En effet, il faudrait pouvoir montrer également que les phénomènes de localisation observés sur $D(t)$ existent quelle que soit l'intensité (W) du désordre.

Discussion sur la transition métal-isolant

La dépendance temporelle de $\sigma(t)$ est complètement dirigée par celle de la diffusivité ($D(t)$). Nous pouvons donc en principe représenter ce qui devrait se produire au niveau d'une transition métal-isolant comme celle décrite au chapitre 2 (Fig. 5.10) sur le comportement de $D(t)$.

En effet, d'après l'explication donnée au chapitre 2 et reprise ici (Fig. 5.10 à droite), la transition métal-isolant peut être associée à l'existence d'une valeur minimum de la conductivité semi-classique (σ_{sc}^{min}). C'est en effet le scénario (scénario 1) prévu par l'argument de Mott d'une valeur minimale du libre parcours moyen ($l^{min} \sim a$) [14,15]. Toutefois dans le deuxième scénario (scénario 2) prévu par la théorie de la loi d'échelle, la transition métal-isolant, qui est attendue uniquement pour les systèmes $3D$, n'est pas associée à un minimum de conductivité. En effet on a au contraire une transition continue [16,17]. Si l'argument simple d'une valeur l^{min} implique une transition métal-isolant quelle que soit la dimension ($1D, 2D$ ou $3D$), ce n'est pas le cas dans le cadre de la théorie de la

⁵Sur la figure de droite (Fig. 5.9), nous donnons la dépendance temporelle de $D(t)$ pour des énergies uniquement positives, correspondant donc aux électrons. Les courbes sont en fait parfaitement symétrique pour les trous ($E = -0.5, -1.0, -1.5\text{eV}$).

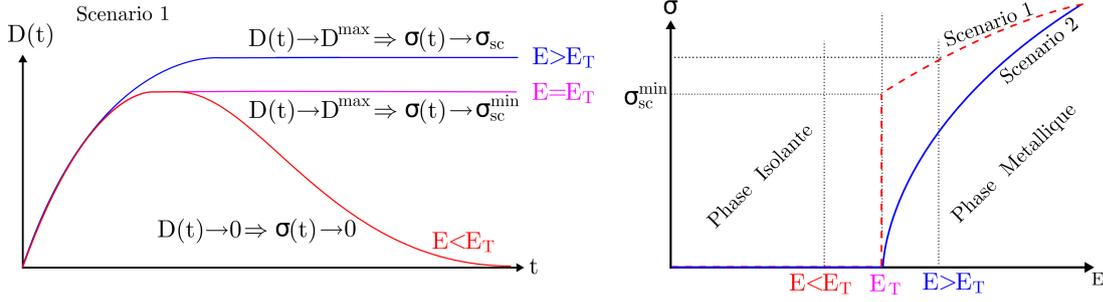


FIG. 5.10: Pour la transition métal-isolant, on s’attend à observer une transition entre états étendus et localisés. Si cette transition s’établit à l’énergie E_T alors pour $E > E_T$, les états sont étendus et cela signifie que les phénomènes de localisation sont inexistantes et n’engendrent donc aucune diminution de la diffusivité au delà du régime diffusif ($D(t) \rightarrow D^{max}$). Pour $E = E_T$, on atteint le minimum de conductivité, autrement dit $D(t) \rightarrow D^{max}$ atteint lui aussi un minimum. Finalement, pour $E < E_T$ les états sont localisés et on observe donc une décroissance de $D(t)$ au delà du régime diffusif ce qui entraîne $D(t) \rightarrow 0$ aux temps longs.

loi d’échelle. En effet, aucune transition métal-isolant n’est prévue dans les systèmes $1D$, quasi- $1D$ et $2D$ car tous les états sont supposés être localisés dans la limite thermodynamique ($t \rightarrow \infty$) et ce quelle que soit l’intensité du désordre. Autrement dit, pour la théorie de la loi d’échelle, on a pour les systèmes $1D$, quasi- $1D$ et $2D$, $\sigma_{tot}(E) = \sigma(E, t)_{t \rightarrow \infty} = 0 \quad \forall E$ et $\forall W$.

La théorie de la loi d’échelle a été étayée à plusieurs reprises par des simulations numériques [18, 19]. Toutefois, le fait de trouver expérimentalement une valeur minimale de la conductivité dans le graphène $2D$ “relance” encore le débat.

Les phénomènes de localisation que nous observons dans tout le spectre énergétique du graphène $2D$ semblent étayer les conclusions de la théorie de la loi d’échelle et donc l’absence d’une transition métal-isolant malgré l’existence d’un minimum de conductivité. En effet pour $W \geq 2.0$, il semble clair que tout les états soient localisés d’après les observations sur $D(t)$ (Fig. 5.9 à droite). Toutefois, pour répondre complètement à la question de la transition métal-isolant dans le graphène, des études complémentaires sont nécessaires. Notamment il faut vérifier qu’il n’existe pas une transition pour $W < 2.0$.

Pour $W = 1.5$, nous observons sur $D(t)$ (Fig. 5.9 à gauche) un début d’effets de localisation pour $E = E_{Dirac}$ mais également pour des énergies avoisinantes et même pour des énergies allant jusqu’aux singularités de Van Hove ($E = \pm\gamma = \pm 2.7\text{eV}$). Pour $W = 1.0$, nous ne pouvons montrer clairement des effets de localisation pour des énergies autour de E_{Dirac} , mais nous avons pu en observer autour de $E = \pm\gamma = \pm 2.7\text{eV}$. Une transition métal-isolant induite par le désordre d’Anderson pourrait donc éventuellement exister pour $W \leq 1.0$ et autour des énergies $E \sim \pm\gamma$. Toutefois si cette transition existe elle ne sera pas associée avec la valeur σ_{sc}^{min} puisque $\sigma_{sc W=1.0}(E = \pm\gamma) = 6.4G_0$. L’existence d’une transition à cette énergie $E = \pm\gamma$ correspondrait de plus au faible libre parcours moyen observé sur la figure (Fig. 5.8) et donc à l’argument de Mott (l^{min}). On ne peut cependant pas exclure qu’une transition en E_{Dirac} existe également pour $W \sim 1.0$ [20].

Longueur de localisation

Nous venons de voir que les phénomènes de localisation existaient dans le graphène $2D$, nous allons donc calculer ici les longueurs de localisation associées à ces phénomènes. Pour calculer la longueur de localisation (ξ), nous utilisons la formule donnant les corrections de localisation faible pour la conductivité.

$$\Delta\sigma_{sc}(L) = \frac{G_0}{\pi} \ln\left(\frac{L}{l}\right) \quad (L > l) \quad (5.3)$$

où L est une longueur associée au temps de propagation (t). La longueur de localisation est donnée par $\Delta\sigma_{sc}(L = \xi) = \sigma_{sc}$, autrement dit ξ correspond à la longueur nécessaire pour que les corrections de la conductivité deviennent de l'ordre de grandeur de la conductivité elle-même. On a donc

$$\xi = l e^{\pi \frac{\sigma_{sc}}{G_0}} \quad (5.4)$$

Les longueurs de localisation sont données sur la figure (Fig. 5.11). Dans la définition de ξ que nous utilisons, σ_{sc} est mis en exponentielle ce qui donne lieu à de très grandes longueurs de localisation si σ_{sc} n'est pas suffisamment faible. Notamment pour $W = 1.0$, les longueurs de localisation calculées sont supérieures au millimètre. Il faut donc avoir des échantillons de graphène monofeuillette extrêmement grands pour pouvoir explorer les effets de localisation pour des désordres d'intensités pourtant importantes. Pour $W > 1.0$, la longueur de localisation diminue rapidement jusqu'à une dizaine de nanomètres pour $W = 2.5$. De plus on note que la longueur de localisation possède un minimum au niveau de E_{Dirac} . C'est donc dans cette zone d'énergie que les phénomènes de localisation, s'ils sont possibles, devraient s'observer le plus rapidement.

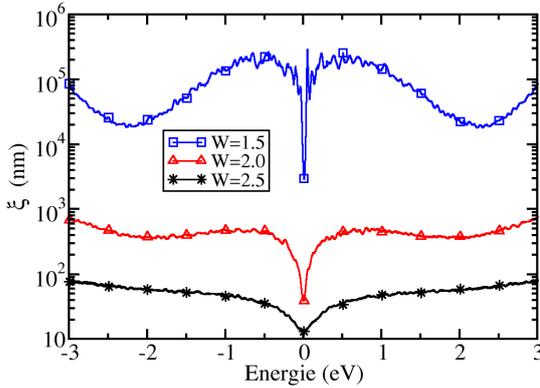


FIG. 5.11: Longueur de localisation (ξ) en fonction de l'énergie et pour différentes intensités de désordre. On note que les longueurs de localisation dans le graphène $2D$ sont relativement élevées à cause du comportement logarithmique des corrections de la conductivité menant à la localisation.

Le désordre d'Anderson, bien que faiblement réaliste de part sa forme, permet tout de même d'explorer les phénomènes de localisation et de répondre à certaines questions fondamentales. L'étude que nous avons menée a permis notamment de montrer à quel point le graphène pouvait être un bon matériau en terme de transport électronique, avec des mobilités atteignant les $10^4 - 10^5 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en présence de désordre important. Nous avons calculé également les libres parcours moyen ainsi que les conductivités. Nous avons à cette occasion tenté de donner une explication sur l'observation expérimentale d'une valeur minimale de la conductivité dans le graphène. De plus nous avons vu qu'en présence

de ce désordre d'Anderson, les interférences quantiques pouvaient mener effectivement à la localisation forte (appelée aussi localisation d'Anderson). Pour finir nous avons calculé les longueurs de localisation dans le graphène $2D$. Nous avons constaté qu'à cause de la décroissance logarithmique de la conductivité en régime de localisation faible (typique des systèmes $2D$), les longueurs de localisation associées pouvaient être extrêmement grandes, rendant difficile l'exploration des phénomènes de localisation expérimentalement.

Nous allons maintenant nous intéresser à un désordre plus réaliste et d'intérêt technologique. Il s'agit du dopage du graphène par substitution. Nous verrons notamment quelles sont les différences entre un désordre purement courte portée comme celui d'Anderson et un désordre pouvant contenir des corrélations à moyenne portée.

5.3 Graphène dopé

Traditionnellement, le dopage dans les semiconducteurs est destiné à augmenter le nombre d'électrons (ou de trous suivant le type de dopage) participants au transport. En effet, dans un semiconducteur, on injecte volontairement des atomes *étrangers* dans le cristal, ce qui permet d'augmenter le nombre d'électrons participant au transport et par conséquent d'amener le niveau de Fermi plus proche ou directement dans les bandes de conduction. L'idée est d'augmenter ainsi la conductivité à température ambiante. De plus en réalisant les deux types de dopage possible, c'est à dire en effectuant un dopage de type n (n pour négatif) qui visent à améliorer le transport d'électrons en implantant des *donneurs* d'électrons, et un dopage de type p (pour positif) qui inversement améliore le transport de trous en injectant des *accepteurs* d'électrons (des donneurs de trous), on peut créer une diode à jonction $p - n$. Il suffit pour cela de mettre côte à côte les deux matériaux dopés p et n , et selon la direction du champ électrique le dispositif entier laisse ou non passer le courant.

Pour un métal, doper n'a aucun effet intéressant puisque le niveau de Fermi se trouve déjà dans les bandes de conduction, et que le nombre d'électrons à disposition est par conséquent déjà élevé. Pour un semimétal comme le graphène, la situation est différente. Contrairement aux métaux, le niveau de Fermi dans le graphène se situe naturellement aux points de Dirac séparant les trous des électrons. Nous avons déjà vu dans l'étude précédente que le nombre de porteurs tend vers zéro lorsqu'on s'approche de ces points de Dirac donnant au passage de grandes mobilités. L'action du dopage du graphène augmente la densité de porteurs et déplace le niveau de Fermi dans la partie supérieure (ou inférieure) des cônes de Dirac (Fig. 5.12). Cela a effectivement pour conséquence d'augmenter la conductivité du graphène (voir Fig. 5.5). Néanmoins nous avons vu que la mobilité décroît rapidement avec l'augmentation de la densité de porteurs de charge (Fig. 5.7) contrairement à ce qui se passe dans les semiconducteurs où la mobilité reste à peu près constante, et peut même augmenter dans le cas des nanofils de silicium à condition d'avoir un effet de confinement permettant une fenêtre de transport monobande (Fig. 3.15). On risque donc de diminuer les mobilités, toutefois l'idée de réaliser une diode à jonction $p - n$ à base de graphène reste bien entendu intéressant du point de vue technologique.

Nous allons donc dans cette étude nous intéresser aux propriétés de transport électronique de plans de graphène dopés. Nous étudierons en particulier l'impact de dopants bore sur les mobilités, les libres parcours moyen et la conductivité du graphène. Le bore est un dopant de type p pour le graphène, c'est à dire un accepteur d'électrons. La substitution d'atome de carbone par des atomes de bore va donc conduire à déplacer le niveau de Fermi dans les bandes de valence du graphène (dans la partie inférieure des cônes de Dirac.) (Fig. 5.12). Nous avons également regardé l'effet de l'azote sur la structure électronique. L'azote est un dopant de type n , mais nous n'avons pas cherché à calculer les propriétés de transport de plans de graphène dopés à l'azote car nous verrons que ces dernières ont un comportement a priori symétrique de celui calculé pour les plans de graphène dopés au bore.

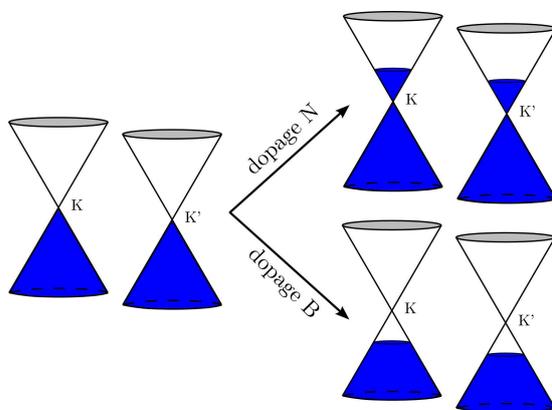


FIG. 5.12: Représentation schématique du dopage par l'azote (N) et par le bore (B) dans le graphène 2D. Le dopage de type n (azote) déplace le niveau de Fermi dans la partie supérieure des cônes de Dirac. Inversement le dopage de type p (bore), déplace le niveau de Fermi dans la partie inférieure des cônes de Dirac.

5.3.1 Potentiel électrostatique des dopants

Pour incorporer l'effet de dopants dans nos simulations de transport, il faut d'abord analyser le potentiel de désordre que produit un unique dopant en substitution dans un plan de graphène, pour ensuite l'inclure dans le Hamiltonien liaisons fortes. En pratique, cela signifie que nous allons modifier aux alentours du dopant, les paramètres de liaisons fortes décrivant la matrice de carbone. Ces modifications s'appliquent a priori aussi bien aux énergies sur site (E_{p_z}) qu'aux énergies de saut (γ). Pour savoir de quelle manière il faut modifier ces paramètres de liaisons fortes et sur quelle distance autour du dopant, nous avons réalisé des calculs *ab initio* à l'aide du code *SIESTA* [21]. Afin de connaître les modifications à apporter, notamment pour l'énergie sur site (E_{p_z}), nous avons utilisé une base d'orbitales localisées, nommée double ζ , que l'on peut associer aux orbitales s et p (p_x , p_y et p_z) du carbone. En fait dans la base double ζ , il y a 2 orbitales s et 6 orbitales p ($2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$). L'investigation des modifications d'énergie de l'orbitale p_z de cette base double ζ va nous permettre de calculer le potentiel électronique⁶ généré par la présence du dopant qu'il faudra ajouter dans le Hamiltonien liaisons fortes. En ce qui concerne les énergies de sauts, c'est à dire pour le terme γ , il s'avère qu'il n'est que

⁶Le potentiel électronique calculé *ab initio* inclut en plus du potentiel électrostatique, des termes d'échange-corrélation et de nature chimique.

très peu modifié par la présence du dopant. Ce genre de procédure qui consiste à calculer *ab initio* et avec relaxation structurale, un potentiel électronique généré par un dopant pour l'inclure dans un modèle de liaisons fortes, a déjà été utilisé dans la littérature et notamment pour l'étude du dopage de nanotubes de carbone [22, 23, 24].

Nous présentons sur la figure (Fig. 5.13), le potentiel électronique extrait des calculs *ab initio* sur une grande supercellule de graphène $(14 \times 14)^7$ contenant au centre un atome de bore en substitution. Une procédure d'ajustement permet d'obtenir le potentiel de désordre électronique ($V(\mathbf{r})$) quelle que soit la distance ($|\mathbf{r}|$) à l'atome de bore.

Dans une base double ζ , il y a deux orbitales de type p_z (notés p_{z1} et p_{z2} sur la figure). Le vrai potentiel à inclure dans le modèle de liaison forte est donc en principe une combinaison des deux potentiels. Les symboles, sur la figure (Fig. 5.13), représentent les valeurs trouvées par le calcul *ab initio* pour chaque atomes de carbone voisins de l'atome de bore. Nous voyons que les deux potentiels p_{z1} et p_{z2} se superposent pour des distances supérieures à 0.17nm, c'est à dire pour des distances supérieures à la distance carbone-carbone ($d_{CC} = 0.142\text{nm}$). C'est donc principalement l'énergie sur site du bore lui même qui reste indéterminé. Un ajustement sur la conductance a été pratiquée dans une autre étude afin de reproduire la dégradation de la conductance à l'énergie de résonance du dopant observée dans des calculs *ab initio* [24, 25]. Ceci permet de connaître précisément cette valeur sur site. Néanmoins nous avons vérifié, qu'un changement de l'énergie sur site de l'atome de bore, dans la gamme $V(0) \in [2.1, 3.2]\text{eV}$, ne modifiait que très peu les propriétés de transport calculées par la suite. Il semble donc que la forme de la queue du potentiel soit plus importante que la valeur maximale sur le dopant.

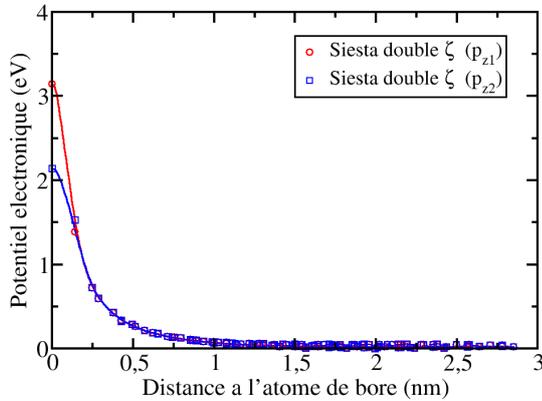


FIG. 5.13: Potentiel électronique $V(|\mathbf{r}|)$ calculé avec le code Siesta dans une base double ζ en fonction de la distance à l'atome de bore (seules les orbitales p_{z1} et p_{z2} sont montrées). La présence du bore dans le plan de graphène engendre une barrière de potentiel pour les électrons dont l'extension moyenne est de l'ordre de grandeur de la distance inter-atomique.

Connaissant la forme du potentiel à injecter dans le Hamiltonien liaisons fortes pour un atome de bore, nous pouvons générer un potentiel de désordre pour une concentration de dopants (C_d) choisie. Il suffit de superposer les potentiels de chaque atomes de bore disposés de façon aléatoire dans le plan de graphène, en imposant toutefois une distance minimale entre atomes de bore afin d'éviter des recouvrements de potentiel trop important. La nature du potentiel de désordre de ce dopant est plutôt de courte portée même si, en comparaison au désordre d'Anderson, on trouve ici des corrélations de portée un peu plus étendue.

⁷ 14×14 signifie 14 cellules unités de long et 14 cellules unités de large.

5.3.2 Effets des dopants sur la densité d'états

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à des concentrations de dopants (C_d) relativement importantes. En effet, nous l'avons vu avec le cas du désordre d'Anderson, le graphène peut présenter des libres parcours moyen assez grands dans le cas de faibles désordres, ce qui implique de considérer des désordres d'intensités suffisamment élevées pour pouvoir observer clairement le régime diffusif. Nous avons choisi d'exprimer les concentrations de dopants en pourcentages atomiques, c'est à dire en fonction du nombre de dopants injectés par rapport au nombre total d'atome dans le plan de graphène. Nous avons utilisés dans nos simulations des plans de graphène de superficie $S = 300 \times 245 \text{nm}^2$, qui contiennent 2 800 000 atomes de carbone. Un certain pourcentage de ces atomes de carbone sont donc substitués par des atomes de bore. Nous avons utilisé les valeurs de concentrations suivantes : $C_d = [0.5, 1.0, 2.0, 4.0]\%$. Dans la littérature, on trouve des concentrations de dopage en bore pour des fins films de graphite allant jusqu'à $C_d = 10 - 15\%$ [26, 27], ce qui permet d'envisager des taux de dopage de l'ordre de 4% dans les plans de graphène.

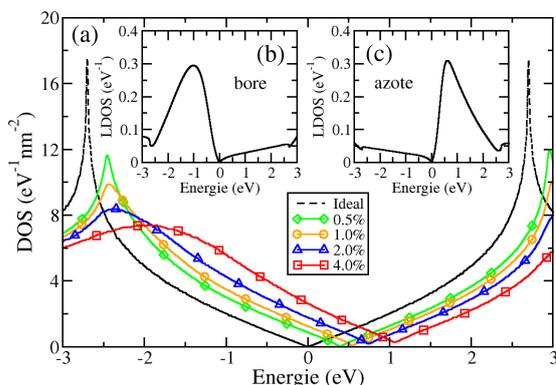


FIG. 5.14: (a) : Comparaison entre la densité d'états du graphène idéal (ligne pointillée) et la densité d'états de plans de graphène dopés au bore pour différentes concentrations (C_d). On observe la dégradation des deux singularités de Van Hove ainsi qu'une légère augmentation de la densité d'états au niveau des points de Dirac. De plus le niveau de Fermi a été aligné avec le zéro en énergie, ce qui montre bien le décalage progressif du niveau de Fermi vers les bandes de valences lorsqu'on augmente la concentration de dopants. (b) : Densité d'états locale (LDOS) sur un atome de bore dans le plan de graphène. (c) : Idem pour un atome d'azote.

Nous comparons sur la figure (Fig. 5.14) les densités d'états d'un plan de graphène idéal avec celles de plans de graphène dopés pour différentes concentrations ($C_d \in [0.5, 4.0]\%$). Nous voyons que la densité d'états des plans de graphène dopé est dégradée de la même façon que pour l'étude du désordre d'Anderson. En effet, les singularités de Van Hove sont aplaties et élargies et la DOS augmente quelque peu au niveau de E_{Dirac} (l'énergie E_{Dirac} correspond au minimum de la DOS). De plus les niveaux de Fermi (E_F) ont été alignés sur le zéro en énergie, afin d'observer clairement le décalage de celui-ci par rapport à E_{Dirac} lorsque la concentration C_d augmente [28, 29, 30, 31]. Pour la plus forte concentration $C_d = 4\%$, le niveau de Fermi est décalé d'environ 1.05eV. Nous n'observons pas directement sur

la figure (Fig. 5.14 (a)), d'asymétrie entre la DOS des trous et celle des électrons. Pourtant, au regard de la densité d'états locale (LDOS) sur un atome de bore ou d'azote, donnée en insert (Fig. 5.14 (b) et (c)), une forte asymétrie entre les électrons et les trous est susceptible de se développer. De plus, on note que la LDOS sur un atome de bore est presque symétriquement opposée par rapport à E_{Dirac} , à celle sur un atome d'azote. Dès lors, on peut penser que le comportement des propriétés de transport calculées pour des plans de graphène dopé au bore, sera symétrique par rapport à E_{Dirac} pour des plans de graphène dopé à l'azote. C'est pourquoi nous nous concentrerons uniquement sur le cas du dopage au bore.

5.3.3 Transport diffusif

Nous nous intéressons maintenant au transport diffusif dans le graphène dopé. Nous verrons notamment que l'asymétrie électrons/trous observée sur la LDOS (Fig. 5.14 (b)(c)) se retrouve sur les propriétés de transport. Nous commenterons cette asymétrie sur les mobilités et libres parcours moyen ainsi que sur les valeurs de conductivité.

Mobilités et libres parcours moyen

Nous avons déjà vu que la mobilité dans le graphène a tendance à diverger près de E_{Dirac} à cause d'une densité de porteurs (n) très faible. Nous retrouvons ce comportement sur la figure (Fig. 5.15), qui montre les mobilités calculées dans des plans de graphène dopé au bore. On observe effectivement que les pics de mobilité s'alignent avec les énergies correspondant à E_{Dirac} . On observe également une asymétrie croissante entre la mobilité des électrons (μ^e) et celle des trous (μ^h) pour des densités de porteurs $n > 10^{11}\text{cm}^{-2}$ (Fig. 5.15). Mais cette asymétrie semble se résorber pour des valeurs de C_d de plus en plus grandes. Par exemple pour $C_d = 4\%$, l'asymétrie ne devient significative qu'à partir de $n \sim 10^{12}\text{cm}^{-2}$ et l'écart entre μ^e et μ^h est plus faible que pour $C_d = 0.5\%$. En effet, pour $n = 10^{12}\text{cm}^{-2}$, on a $\mu_{0.5\%}^e = 4250\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $\mu_{0.5\%}^h = 1970\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, autrement dit la mobilité des électrons est deux fois plus élevée que celle des trous pour $C_d = 0.5\%$, tandis que pour $C_d = 4\%$, $\mu_{4.0\%}^e = 840\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $\mu_{4.0\%}^h = 700\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. On peut donc s'attendre que pour des concentrations plus faible que $C_d = 0.5\%$, qui étaient hors de portée de nos simulations, l'asymétrie électrons/trous soit encore plus conséquente.

Pour $C_d = 4\%$ et pour $n \sim 10^{11}\text{cm}^{-2}$ on obtient une mobilité $\mu^e = \mu^h \sim 7300\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, ce qui est relativement élevé pour une telle concentration de dopant. Cela montre une fois de plus que le graphène peut conserver de bonnes propriétés de transport dans des conditions de faibles densités de porteurs, malgré une intensité de désordre importante.

Les libres parcours moyen sont donnés sur la figure (Fig. 5.16). Nous observons clairement une asymétrie entre les libres parcours moyen des électrons (l^e) et ceux des trous (l^h). Cette asymétrie est comparable à celle observée sur les mobilités. Par exemple pour $n = 10^{12}\text{cm}^{-2}$, on a $l_{0.5\%}^e = 44\text{nm}$ et $l_{0.5\%}^h = 19\text{nm}$; on retrouve un facteur 2 entre le libre parcours moyen des électrons et celui des trous pour $C_d = 0.5\%$, tandis que pour $C_d = 4\%$, $l_{4.0\%}^e = 6.2\text{nm}$ et $l_{4.0\%}^h = 4.6\text{nm}$. Par contre, à l'inverse des mobilités, le pic du libre parcours moyen ne coïncide pas avec l'énergie de Dirac (E_{Dirac}), symbolisée par un

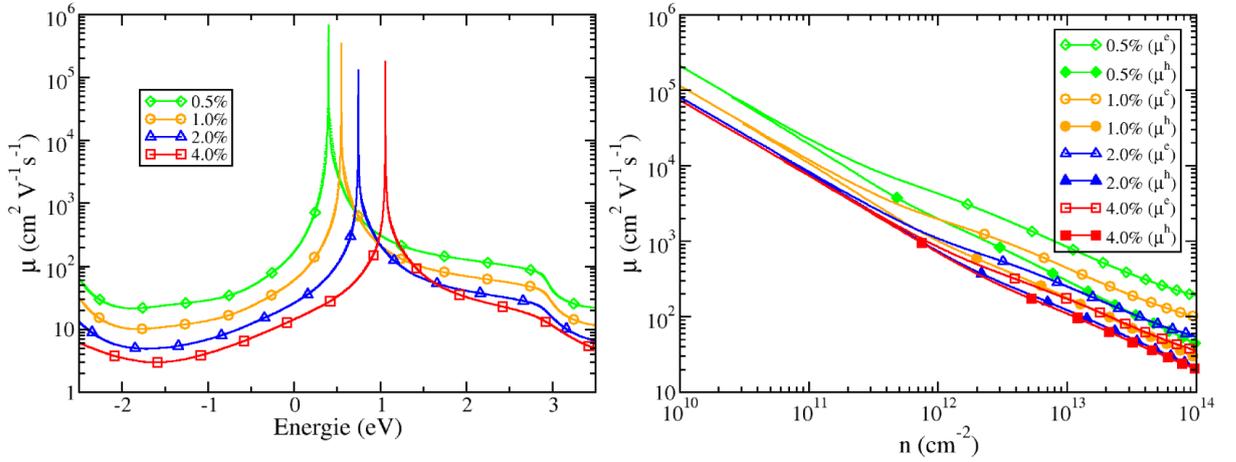


FIG. 5.15: Mobilités calculées à $T = 300^\circ\text{K}$ (lignes pleines avec symboles) dans des plans de graphène pour différentes concentrations de dopants. A gauche : les mobilités sont données en fonction de l'énergie. On observe de grandes mobilités proche de E_{Dirac} ainsi qu'une divergence précisément à E_{Dirac} . A droite : la mobilité est donnée en fonction de la densité de porteurs. On observe une asymétrie entre la mobilité des trous (μ^h) et celle des électrons (μ^e) qui se développe à partir de $n \sim 10^{11} - 10^{12} \text{cm}^{-2}$ et qui se maintient à haute densité.

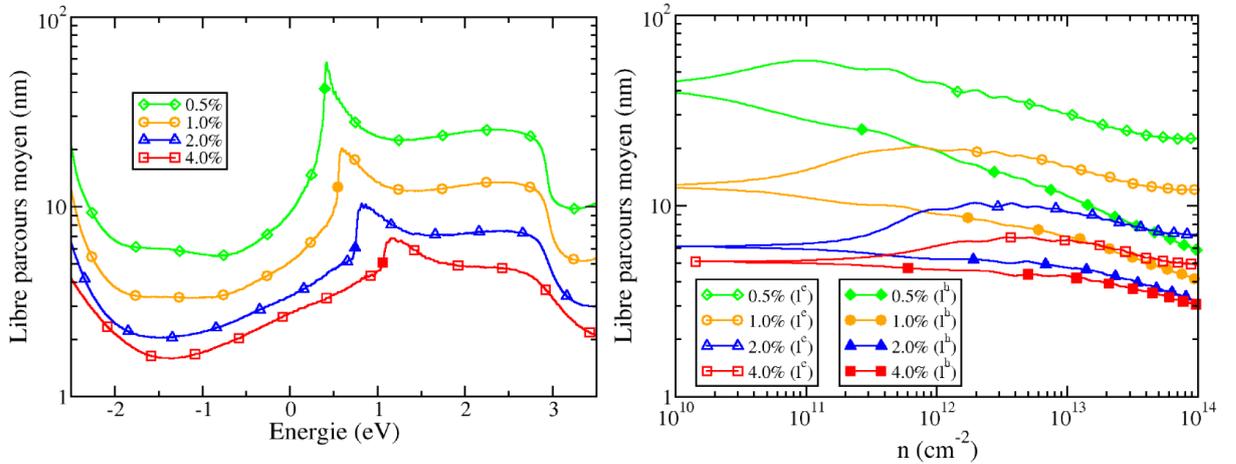


FIG. 5.16: Libre parcours moyen calculé à $T = 0^\circ\text{K}$ dans des plans de graphène pour différentes concentrations de dopants. A gauche, l est donné en fonction de l'énergie. L'énergie correspondant aux points de Dirac est indiquée par un symbole plein. A droite, le libre parcours moyen des électrons (l^e) et celui des trous (l^h) est donné en fonction de la densité de porteurs. On observe une nette asymétrie entre l^e et l^h .

symbole plein sur la figure. On voit que le pic du libre parcours moyen (l_{max}^e) se trouve du côté des bandes de conduction, ce qui désymétrise encore plus les courbes par rapport à E_{Dirac} .

Conductivité

La conductivité semi-classique, σ_{sc} , pour des plans de graphène dopés, est présentée sur la figure (Fig. 5.17). On observe que les courbes de conductivité possèdent un minimum en $E = E_{Dirac}$ comme pour le cas du désordre d'Anderson. De plus quand on augmente l'intensité du désordre (quand C_d augmente), on voit σ_{sc} saturer à une valeur minimum $\sigma_{sc}^{min} = G_0$ différente de la valeur trouvée dans l'étude précédente qui était $\sigma_{sc}^{min} = \frac{2}{\pi}G_0$. Nous n'avons pas d'explications claires de la raison pour laquelle l'apparente valeur de σ_{sc}^{min} est différente pour le cas du dopage au bore par rapport au désordre d'Anderson. De plus la précision numérique de la méthode ne permet pas de certifier totalement cette apparente différence. Toutefois nous avons vu que la portée du potentiel de désordre peut modifier les propriétés de transport en autorisant un nombre plus ou moins grand de transitions d'un cône de Dirac à l'autre. Pour le cas du désordre d'Anderson nous avons un parfait couplage des points $K - K'$, tandis que pour les dopants bore, la portée du potentiel est plus grande et le couplage $K - K'$ devrait donc être moins fort. Une hypothèse consiste à dire que la nature du désordre semble avoir son importance sur la valeur de σ_{sc}^{min} , bien que nous n'ayons pas pu vérifier si pour des concentrations plus élevées ($C_d > 4\%$), la conductivité ne diminuait pas plus. Par ailleurs en SCBA, il a été montré que pour un désordre de type longue portée la valeur du minimum de conductivité dans le graphène pouvait être légèrement supérieure à celle obtenu pour le cas courte portée ($\sigma_{sc}^{min} \gtrsim \frac{2}{\pi}G_0$) [5].

Pour finir, on constate également une asymétrie sur la conductivité. Notamment pour $n = 10^{12}\text{cm}^{-2}$, on a $\sigma_{sc,0.5\%}^e = 8.84G_0$ et $\sigma_{sc,0.5\%}^h = 4.08G_0$; on retrouve encore un facteur 2 pour $C_d = 0.5\%$, tandis que pour $C_d = 4\%$, $\sigma_{sc,4.0\%}^e = 1.74G_0$ et $\sigma_{sc,4.0\%}^h = 1.46G_0$. La température, prise en compte au travers de la fonction de distribution de Fermi-Dirac, a pour effet d'augmenter légèrement la valeur de la conductivité calculées en E_{Dirac} . Plus l'intensité du désordre est faible, plus la courbe de conductivité autour du minimum est étroite et plus la température modifie facilement la valeur du minimum par effet de lissage.

5.3.4 Phénomènes de localisation

Nous allons vérifier maintenant que, comme dans le cas du désordre courte portée d'Anderson, les effets de localisation sont bien présents dans les plans de graphène dopé au bore. Ainsi nous pourrions élargir nos conclusions précédentes sur les phénomènes de localisation dans le graphène 2D.

Nous donnons sur la figure (Fig. 5.18), le comportement de la diffusivité (D) en fonction du temps de propagation (t). La diffusivité a été renormalisée par rapport à D^{max} , le maximum de la diffusivité, afin de comparer plus aisément les différentes courbes. Sur la figure de gauche nous montrons la dépendance temporelle de $D(t)$ pour différentes concentrations de dopants et pour une énergie fixée à $E = E_{Dirac}$. Nous voyons que pour $C_d \geq 1.0\%$, $D(t)$ diminue après avoir atteint le régime diffusif, démontrant donc l'existence

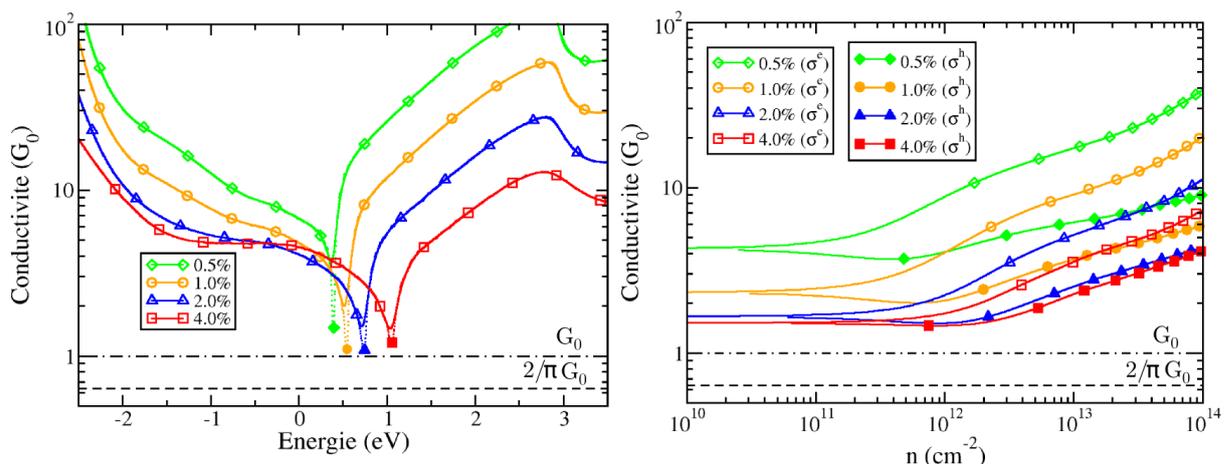


FIG. 5.17: Conductivité semi-classique σ_{sc} à $T = 0^\circ\text{K}$ (pointillés) et à $T = 300^\circ\text{K}$ (lignes pleines avec symboles) en fonction de l'énergie (à gauche) et en fonction de la densité de porteurs (à droite). On note que σ_{sc} tend vers un minimum $\sigma_{sc}^{min} = G_0$ en $E = E_{Dirac}$ (indiqué par les symboles pleins) et pour des concentrations de dopants élevées. De plus une asymétrie entre la conductivité des trous et des électrons se distingue clairement.

des effets de localisation. Pour $C_d = 0.5\%$ le temps de simulation n'est pas assez long pour pouvoir observer une éventuelle décroissance de $D(t)$. La décroissance est encore une fois logarithmique, ce qui est typique des systèmes $2D$ et qui rend difficile la mise en évidence des effets de localisation. Pour finir, on observe que les courbes de $D(t)$ pour $C_d = 2.0\%$ et $C_d = 4.0\%$ se superposent. Ce résultat semble montrer un effet de saturation, comme si il n'était pas possible de localiser plus efficacement les porteurs de charge pour une concentration de dopants $C_d \geq 2.0\%$.

Pour finir, nous avons voulu voir si l'asymétrie constatée sur les observables du transport diffusif se retrouve également sur les effets de localisation. Notamment nous avons regardé autour de E_{Dirac} ($E = E_{Dirac} \pm 0.2\text{eV}$) pour une concentration de dopant fixée à $C_d = 2.0\%$. Nous voyons (Fig. 5.18 à droite) que l'asymétrie reste effectivement présente au niveau du transport en régime de localisation, puisque la diffusivité des trous ($E = E_{Dirac} - 0.2\text{eV}$) possède une décroissance plus forte que celle des électrons ($E = E_{Dirac} + 0.2\text{eV}$). Nous avons calculé les longueurs de localisation (ξ) pour $E = E_{Dirac}$ avec la formule (Eq. 5.4) afin d'avoir une idée des tailles de plan de graphène qu'il faudrait utiliser pour explorer expérimentalement les phénomènes de localisation (Tab. 5.1). On note que la longueur de localisation est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour $C_d \geq 1.0\%$. Il faut donc monter à des taux de dopage au moins aussi élevés que 1% pour pouvoir mettre en évidence les phénomènes de localisation dans le graphène dopé au bore.

Nous avons vu au travers des calculs de la mobilité, du libre parcours moyen, de la conductivité et de la diffusivité que l'insertion de dopants, tel que le bore, dans un plan de graphène brise la symétrie électrons-trous. En particulier, pour un dopage de type p , les propriétés de transport des trous sont dégradées par rapport à celles des électrons. Nous

Concentrations (C_d)	0.5%	1.0%	2.0%	4.0%
ξ (nm)	2800	290	160	200

TAB. 5.1: Longueurs de localisation (ξ) aux points de Dirac ($E = E_{Dirac}$) et en fonction de la concentration C_d .

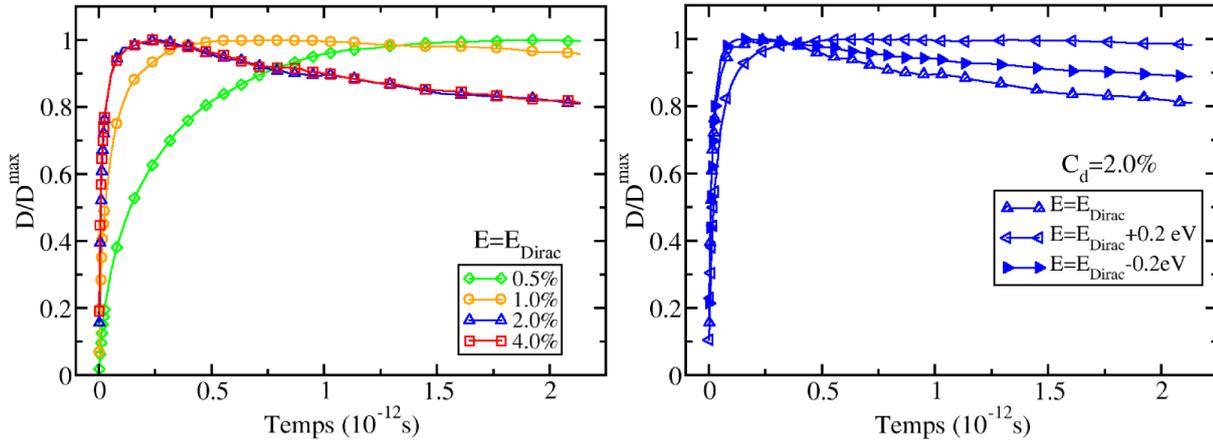


FIG. 5.18: Diffusivité en fonction du temps ($D(t)$) pour différentes concentrations de dopants et différentes énergies. A gauche, $D(t)$ pour $C_d \in [0.5, 4.0]\%$ et pour une énergie fixée à $E = E_{Dirac}$. A droite, $D(t)$ pour $E \in [E_{Dirac} - 0.2, E_{Dirac} + 0.2]$ eV et pour C_d fixée à 2.0%.

avons mesuré en particulier un facteur deux entre μ^e et μ^h , l^e et l^h , et σ_{sc}^e et σ_{sc}^h , pour une densité de porteurs de $n = 10^{12} \text{cm}^{-2}$ et une concentration $C_d = 0.5\%$. Cette asymétrie pourrait s'avérer intéressante dans la réalisation de dispositifs électroniques.

5.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que le graphène 2D est un nouveau matériau possédant des propriétés électroniques particulières qui font de lui un candidat éventuellement intéressant pour l'industrie de la microélectronique mais également d'intérêt fondamental pour la théorie du transport dans les systèmes bidimensionnels. Parmi les particularités du graphène, nous avons rappelé sa structure électronique en forme de cône de Dirac. En effet, le graphène présente une dispersion linéaire ainsi qu'une parfaite symétrie électron-trou au voisinage des points de Dirac K et K' . C'est pourquoi les électrons du graphène sont nommés fermions de Dirac sans masse. Nous avons ensuite montré que l'existence de deux cônes de Dirac distincts nous mène à classer les potentiels de désordre en deux

catégories : courte portée et longue portée. Nous avons donné la distance caractéristique permettant de séparer les potentiels de type courte portée des potentiels longue portée ($d = 2.6d_{CC} \sim 0.37\text{nm}$).

Après avoir donné quelques détails sur la structure électronique nous avons présenté les résultats de simulations du transport pour deux études. La première s'intéressait à un désordre simple et modèle, le désordre d'Anderson. La deuxième étude concernait le dopage au bore du graphène. Dans ces deux études nous avons pu constater l'impact de la structure électronique un peu inhabituelle du graphène sur les observables telles que la mobilité, le libre parcours moyen et la conductivité. Notamment, nous avons vu que la mobilité avait tendance à diverger au voisinage de l'énergie de Dirac (E_{Dirac}) en raison de la diminution du nombre de porteurs de charge ($\mu \propto \frac{1}{n}$) et d'une conductivité semi-classique finie à cette énergie ($E = E_{Dirac}$). Ce comportement engendre donc des mobilités élevées ($\mu \sim 10^4 - 10^5 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). De plus les libre parcours moyen correspondant sont assez grands, nous obligeant, pour les simulations, à considérer des plans de graphène de grandes tailles contenant plus de 2 millions d'atomes de carbone, ainsi que des désordres de fortes intensités. Nous avons également montré que nous obtenions un minimum de conductivité (σ_{sc}^{min}) en dessous duquel la conductivité semi-classique ne semble pas descendre. Ce minimum supposé universel par certains arguments semble pourtant dépendre de la forme du potentiel de désordre puisque nous ne trouvons apparemment pas la même valeur pour les deux études ($\sigma_{sc}^{min} Anderson = \frac{2}{\pi}G_0$ et $\sigma_{sc}^{min} Bore = G_0$). Il semble donc que la propagation des électrons dans le graphène dépende de la nature et de la portée du potentiel de désordre. De plus le minimum de conductivité mesuré expérimentalement ($\sigma_{sc}(E = E_{Dirac})$), dépend de paramètres internes et externes comme l'intensité du désordre ou la température. Nous avons montré un certain accord qualitatif et parfois quantitatif avec les mesures expérimentales de mobilité et de conductivité, même si les comparaisons directes restent délicates. De plus, nous avons montré l'existence de phénomènes de localisation dans le graphène 2D. Ceci a été possible grâce à l'analyse de la dépendance temporelle de la diffusivité ($D(t)$). Toutefois les longueurs de localisation calculées à partir de la décroissance logarithmique de la conductivité, montrent que les phénomènes de localisation s'établissent sur des distances assez grandes et qu'il faut monter en général à des intensités de désordre suffisamment fortes pour pouvoir explorer la localisation dans les plans de graphène.

Sur l'étude du désordre d'Anderson, nous avons constaté que nous conservions la symétrie électron/trou initialement présente dans le graphène. En effet le désordre d'Anderson agit sur les trous et les électrons de façon similaire et le niveau de Fermi reste de fait, aligné avec les points de Dirac. Pour l'étude du dopage au bore du graphène, nous avons montré que l'asymétrie locale de la densité d'états amenée par les dopants se retrouve sur les propriétés de transport (μ , l , et σ_{sc}). En particulier nous avons trouvé un facteur ~ 2 entre les propriétés de transport des électrons et celles des trous pour une densité de porteurs $n = 10^{12} \text{cm}^{-2}$ et pour une concentration de dopants $C_d = 0.5\%$. En effet, le potentiel de désordre du bore dégrade plus fortement le transport de trous et ce y compris au niveau des phénomènes de localisation. Cette asymétrie électrons/trous générée par la présence de dopants pourrait éventuellement être utilisée de façon ingénieuse dans la réalisation de dispositifs électronique à base de graphène.

Bibliographie

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004)
- [2] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008)
- [3] A. Lherbier, B. Biel, Y. M. Niquet and S. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 036803 (2008)
- [4] A. Lherbier, X. Blase, Y. M. Niquet, F. Triozon and S. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 036808 (2008)
- [5] N. H. Shon and T. Ando, *J. of Physical Society of Japan* **67**, 2421 (1998)
- [6] H. Suzuura and T. Ando, *J. of Physical Society of Japan* **72**, 69 (2002)
- [7] M. Trushin and J. Schliemann, *EPL* **83**, 17001 (2008)
- [8] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, arXiv **0709.1163**, (2008), accepted for publication in *Review of Modern Phys.* (2008)
- [9] P. W. Anderson, *Phys. Review* **109**, 1492 (1958)
- [10] W. M. Hu, J. D. Dow and C. W. Myles, *Phys. Rev. B* **30**, 1720 (1984)
- [11] Y. W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. H. Hwang, S. Das Sarma, H. L. Stormer and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246803 (2007)
- [12] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami and M. S. Fuhrer, *Nature Nanotechnology* **3**, 206 (2008)
- [13] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. L. Stormer, *ArXiv* **0802.2389**, (2008)
- [14] M. Kaveh and N. F. Mott, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **14**, L177 (1981)
- [15] M. Kaveh and N. F. Mott, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **15**, L697 (1982)
- [16] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett* **42**, 673 (1979)
- [17] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. of Mod. Phys.* **85**, 287 (1985)
- [18] A. MacKinnon and B. Kramer, *Phys. Rev. Lett* **47**, 1546 (1981)
- [19] P. A. Lee and D. S. Fisher, *Phys. Rev. Lett* **47**, 882 (1981)
- [20] M. Amini, S. A. Jafari and F. Shahbazi, arXiv **0806.1329**, (2008)
- [21] <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>
- [22] C. Adessi, S. Roche and X. Blase, *Phys. Rev. B* **73**, 125414 (2006)
- [23] S. Latil, S. Roche, D. Mayou and J. C. Charlier, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 256805 (2004)
- [24] R. Avriller, S. Latil, F. Triozon, X. Blase and S. Roche, *Phys. Rev. B* **74**, 121406(R) (2006)
- [25] H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2917 (2000)
- [26] B. M. Way and J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **46**, 1697 (1992)
- [27] C. T. Hach, L. E. Jones, C. Crossland and P. A. Thrower, *Carbon* **37**, 221 (1999)
- [28] S. Wu, L. Jing, Q. Li, Q. W. Shi, J. Chen, H. Su, X. Wang and J. Yang, *Phys. Rev. B* **77**, 195411 (2008)

- [29] J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams and M. Ishigami, *Nature Physics* **4**, 377 (2008)
- [30] A. Bostwick, T. Ohta, J. L. Mc Chesney, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg, *Eur. Phys. J. Special Topics* **148**, 5 (2007)
- [31] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg, *Nature Physics* **3**, 36 (2007)

Chapitre 6

Conclusion Générale

L'industrie de la microélectronique tente de diminuer encore et toujours la taille des composants. Même si pour l'instant elle est parvenue à descendre à l'échelle nanométrique en utilisant des procédés de fabrication de l'approche *top-down*, de plus en plus de complications surviennent. La recherche a accompagné cette descente à l'échelle nanométrique et s'est orientée rapidement vers les nano-objets, ce qui a ouvert la porte aux nanosciences et à une nouvelle approche de fabrication, l'approche *bottom-up*. Les nanosciences espèrent amener une rupture technologique en explorant par exemple les effets de dimensionalité, de confinement électronique et de confinement électrostatique, sur les propriétés électroniques de ces nouveaux objets. Dans cette thèse nous nous sommes intéressés à deux types de nano-objets, à savoir les nanofils semiconducteurs de silicium et les plans de graphène bidimensionnel. Ces systèmes présentent des intérêts technologiques et fondamentaux, notamment en terme de transport électronique. Par exemple les nanofils, de part leur géométrie unidimensionnelle, peuvent être utilisés pour réaliser des MOSFET en configuration *gate-all-around* (grille enrobante) afin d'avoir le meilleur contrôle électrostatique possible à l'intérieur du canal de conduction. Le graphène $2D$ quant à lui, possède des mobilités de porteurs de charges parmi les plus élevées jamais mesurées. De plus les porteurs de charge dans les nanofils, mais également dans les plans de graphène, sont sensibles à la surface de ces matériaux, ce qui fait d'eux de bons candidats pour la fabrication de détecteurs ultra-sensibles. Plusieurs équipes de recherche ont d'ores et déjà présenté des démonstrateurs de différents composants électroniques à partir de ces objets et ainsi prouvé la faisabilité et les avantages de tels dispositifs. Toutefois il est encore trop tôt pour parler d'intégration de ces nano-objets dans l'industrie électronique.

Nous nous sommes intéressés au transport électronique dans ces deux systèmes que sont les nanofils de silicium et les plans de graphène. On a utilisé pour cela l'approche de Kubo-Greenwood qui, s'appuyant sur la théorie de la réponse linéaire et sur le théorème de fluctuation-dissipation, nous permet d'obtenir une expression exacte de la conductivité dans un régime proche de l'équilibre, incluant une description quantique de la propagation des ondes électroniques pouvant mener éventuellement à des phénomènes de localisation. Au chapitre 2, nous avons donné une dérivation possible de la conductivité de Kubo-Greenwood (σ) dans le cas d'un système unidimensionnel. Pour obtenir cette conductivité nous avons utilisé une méthode numérique efficace qui permet de calculer l'étalement qua-

dratique moyen ($\Delta R^2(t)$) de paquets d'ondes. A partir de cette quantité nous avons pu extraire la diffusivité ($D(t)$), la vitesse balistique (v), le temps de diffusion moyen (τ), le libre parcours moyen (l), la conductivité semi-classique (σ_{sc}) et la mobilité (μ). Enfin l'analyse de la dépendance temporelle de $D(t)$ ou de $\Delta R^2(t)$ permet de mettre en évidence des phénomènes de localisation et dans certaines mesures de calculer les longueurs de localisation (ξ) associées. Avec ce modèle de transport électronique et une méthodologie numérique très efficace basée principalement sur des techniques de récursion et de développement en polynômes de Chebyshev, nous avons étudié, dans le cadre d'un formalisme en liaisons fortes, l'impact de différents désordres sur les nanofils de silicium et les plans de graphène.

En particulier nous avons vu au chapitre 3, les effets de la rugosité de surface sur le transport électronique dans des nanofils de silicium de faibles diamètres. Nous avons notamment vu que les effets de confinement quantique qui existent dans ces petits nanofils permettent d'augmenter l'espace interbande moyen autorisant ainsi un transport que nous avons qualifié de transport monobande. Dans une telle situation, les mécanismes de diffusion interbandes sont supprimés ce qui améliore les propriétés de transport. Nous avons montré qu'en général, plus la fenêtre de transport monobande (l'intervalle d'énergie entre la première et la seconde sous bande) est grande, plus les propriétés de transport s'améliorent. Le modèle de rugosité que nous avons choisi permet de décrire la rugosité de surface d'un nanofil au niveau atomique et inclus également une description des corrélations observées expérimentalement. En variant la longueur de corrélation (paramètre de ce modèle) nous avons obtenu différents profils de rugosité. Nous avons vu en particulier que des nanofils en apparence très rugueux, pouvaient conduire relativement bien le courant car lorsque les fluctuations de surface sont trop rapides, les électrons ne parviennent pas à se localiser facilement. Pour finir, à cause de l'anisotropie de la structure électronique du silicium massif, nous nous sommes intéressés à différentes orientations cristallines de nanofils. L'analyse de la structure de bandes de ces différents nanofils nous a permis de comprendre pourquoi le transport d'électrons est plus efficace dans les nanofils orientés [110], et que le transport de trous est de meilleure qualité dans les nanofils orientés [111].

Puis au chapitre 4, nous avons regardé l'effet des dopants, et en particulier du phosphore, sur les propriétés de transport des nanofils de silicium. Nous avons vu que dans un nanofil, l'énergie d'ionisation, c'est à dire le coût énergétique pour promouvoir l'électron excédentaire d'un dopant de type n dans les bandes de conduction, augmente quand le rayon du nanofil diminue. Plusieurs contributions sont à l'origine de cette augmentation comme le confinement quantique mais aussi le confinement diélectrique. La situation électronique dans les petits nanofils pose donc la question de l'efficacité du dopage. Nous avons considéré dans cette étude qu'il était possible d'ioniser les dopants et nous avons regardé l'impact de ces dopants ionisés sur le transport électronique dans les nanofils de silicium entourés d'un oxyde de constante diélectrique élevée (HfO_2) et entourés également par une grille métallique cylindrique. De plus, nous avons ajouté l'effet de l'écrantage électronique en se basant sur la théorie de la réponse linéaire. Nous avons ainsi pu montrer que dans ces petits nanofils ($R = 1\text{nm}$), une faible barrière d'écrantage électronique se forme de part et d'autre des dopants. Cette faible barrière semble avoir un effet néfaste

sur le transport. Une étude complémentaire dans laquelle nous regarderons différentes concentrations de dopants ainsi que le cas des dopants non-ionisés doit être menée. Il sera alors possible de comparer les deux types de désordres, rugosité et dopants, et définir quel désordre est le plus limitant en terme de transport en fonction de leur intensité respective.

Finalement au chapitre 5, nous avons étudié l'impact du désordre d'Anderson et des dopants bore sur le transport dans le graphène $2D$. A cette occasion, nous avons montré qu'en présence d'un désordre de forte intensité, les mobilités de porteurs de charge gardent des valeurs élevées ($10^4 - 10^5 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) principalement à cause d'une densité de porteurs qui tend vers 0 et de l'existence d'un minimum de conductivité aux points de Dirac. Nous avons effectivement trouver un minimum de conductivité $\sigma_{sc}^{min} = \frac{2}{\pi} G_0$ pour le désordre d'Anderson et $\sigma_{sc}^{min} = G_0$ pour le cas du dopage au bore. Nous avons pu comparer qualitativement et parfois quantitativement les valeurs de conductivité et de mobilité calculées avec celles mesurées expérimentalement. Nous avons trouvé un bon accord qualitatif général. Nous avons ensuite mis en évidence des phénomènes de localisation dans le graphène $2D$ grâce à l'analyse de la diffusivité $D(t)$. Si dans le cas du désordre d'Anderson les propriétés de transport conservent la symétrie électrons/trous qui existe dans le graphène, il n'en est pas de même dans le cas du dopage. En effet, l'introduction du bore dans le graphène $2D$ asymétrise les propriétés de transport par rapport aux points de Dirac, offrant ainsi certaines perspectives en terme de dispositifs électroniques.

Nous avons montré qu'à l'aide de simulations atomistiques on pouvait explorer les modifications des propriétés électroniques des matériaux engendrées par les effets de confinement présents dans les nano-objets. Notamment nous avons montré à quel point les simulations atomistiques de type liaisons fortes pouvaient être adéquates et utiles pour l'étude du transport mésoscopique, c'est à dire pour des systèmes de l'ordre du million d'atomes. Les simulations atomistiques (*ab initio*, liaisons fortes, pseudo potentiels), mais également les méthodes de milieux continus (*k.p*, masse effective, méthodes semi-classiques), occupent une place de plus en plus importante dans l'exploration des propriétés des nano-objets.

Chapitre 7

Publications personnelles

Y. M. Niquet, A. Lherbier, N. H. Quang, M. V. Fernandez-Serra, X. Blase and C. Delerue, *Electronic structure of semiconductor nanowires*, Phys. Rev. B **73**, 165319 (2006)

A. Lherbier, M. P. Persson, Y. M. Niquet, F. Triozon and S. Roche, *Quantum transport length scales in silicon-based semiconducting nanowires : Surface roughness effects*, Phys. Rev. B **77**, 085301 (2008)

M. P. Persson, A. Lherbier, Y. M. Niquet, F. Triozon and S. Roche, *Orientalional Dependence of Charge Transport in Disordered Silicon Nanowires*, Nano Lett. **8**, ASAP (2008)

A. Lherbier, B. Biel, Y. M. Niquet and S. Roche, *Transport length scales in disordered graphene-based materials : Strong localization regimes and dimensionality effects*, Phys. Rev. Lett. **100**, 036803 (2008)

A. Lherbier, X. Blase, Y. M. Niquet, F. Triozon and S. Roche, *Charge transport in chemically doped 2D graphene*, Phys. Rev. Lett. **101**, 036808 (2008)

Annexe A

Dérivation complète et générale de la conductivité de Kubo-Greenwood

Dans cette annexe, nous donnons une dérivation complète et pour un cas général de la conductivité de Kubo-Greenwood. L'idée de cette dérivation est due à Mott. On cherche à exprimer la conductivité σ et pour se faire on va utiliser deux définitions.

La première,

$$P = \vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{A.1})$$

- où P est la puissance moyenne totale absorbée par unité de temps et de volume,
- où $\vec{\mathbf{J}}$ est le vecteur densité de courant $\vec{\mathbf{J}} = (J_x, J_y, J_z)$,
- et où $\vec{\mathbf{E}}$ est le champ électrique $\vec{\mathbf{E}} = (E_x, E_y, E_z) \cos(\omega t)$

La seconde,

$$\vec{\mathbf{J}} = \sigma \cdot \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{A.2})$$

où σ est le tenseur de conductivité :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

On peut de suite écrire à l'aide des expressions précédentes (Eqs. A.1, A.2 et A.3) ce que vaut le scalaire P

$$P = \sigma \cdot \vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{A.4})$$

$$P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} E_x^2 + \sigma_{xy} E_x E_y + \sigma_{xz} E_x E_z \\ + \sigma_{yx} E_y E_x + \sigma_{yy} E_y^2 + \sigma_{yz} E_y E_z \\ + \sigma_{zx} E_z E_x + \sigma_{zy} E_z E_y + \sigma_{zz} E_z^2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

ce qui avec la notation d'Einstein s'écrit,
$$P = \frac{1}{2} \sigma_{ij} E^i E^j \quad (\text{A.6})$$

où le facteur $\frac{1}{2}$ provient de la moyenne temporelle de $\cos^2(\omega t)$.

On va maintenant chercher à exprimer la puissance P à l'aide de la théorie des perturbations dépendantes du temps. On commence avec quelques définitions,

$$P = \frac{P_{\text{totale absorbée par unité de temps}}}{\Omega} = \frac{1}{\Omega} \sum_{n,m} P_{\text{absorbée par unité de temps}}^{n \rightarrow m} - P_{\text{dissipée par unité de temps}}^{m \rightarrow n} \quad (\text{A.7})$$

où Ω est le volume du système et n, m ses états propres. Ensuite on a

$$P_{\text{absorbée par unité de temps}}^{n \rightarrow m} = \hbar\omega \tilde{p}_{n \rightarrow m} f(E_n)(1 - f(E_m)) \quad (\text{A.8})$$

$$P_{\text{dissipée par unité de temps}}^{m \rightarrow n} = \hbar\omega \tilde{p}_{m \rightarrow n} f(E_m)(1 - f(E_n)) \quad (\text{A.9})$$

où $f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac qui dépend de la température et de l'énergie de Fermi E_F du système; et où $\tilde{p}_{n \rightarrow m}$ représente la probabilité de transition par unité de temps d'un état n vers un état m . Les énergies E_n et E_m sont respectivement les énergies propres des états n et m . La probabilité de transition est exprimée à l'aide de la théorie des perturbations dépendantes du temps.

$$\tilde{p}_{n \rightarrow m} = \frac{p_{n \rightarrow m}}{t} \quad (\text{A.10})$$

$$p_{n \rightarrow m} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i(E_m - E_n)t'/\hbar} \langle m | \delta \hat{H}(t') | n \rangle \right|^2 \quad (\text{A.11})$$

On va montrer plus loin que $p_{n \rightarrow m} = p_{m \rightarrow n}$. Par ailleurs on voit apparaître dans l'équation précédente (Eq. A.11) la perturbation du Hamiltonien $\delta \hat{H}(t)$. Pour exprimer cette perturbation dépendante du temps on se place dans la jauge de coulomb ($\nabla \cdot \vec{\mathbf{A}} = 0$) où $\vec{\mathbf{A}}$ est le potentiel vecteur défini par

$$\vec{\mathbf{E}} = -\frac{\partial \vec{\mathbf{A}}}{\partial t} \quad (\text{A.12})$$

autrement dit

$$\vec{\mathbf{A}}(t) = -\frac{\sin(\omega t)}{\omega} (E_x, E_y, E_z) = \frac{e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}}{2i\omega} (E_x, E_y, E_z) \quad (\text{A.13})$$

La perturbation du Hamiltonien est amenée par le champ électrique et plus précisément par le potentiel vecteur

$$\delta \hat{H}(t) = e \vec{\mathbf{V}} \cdot \vec{\mathbf{A}}(t) \quad (\text{A.14})$$

où $\vec{\mathbf{V}}$ est l'opérateur vitesse $\vec{\mathbf{V}} = (\hat{V}_x, \hat{V}_y, \hat{V}_z)$ et e la charge élémentaire. On obtient donc

$$\delta \hat{H}(t) = e \left(\hat{V}_x E_x + \hat{V}_y E_y + \hat{V}_z E_z \right) \frac{e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}}{2i\omega} \quad (\text{A.15})$$

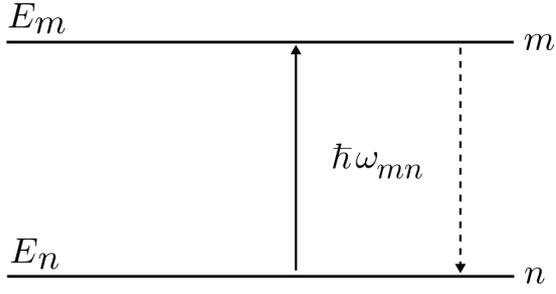


FIG. A.1: Schéma des transitions résonnante (flèche pleine) et antirésonnante (flèche pointillée) entre les états n et m

On peut remplacer cette dernière expression de $\delta\hat{H}(t)$ dans l'équation (Eq. A.11) où on définit au passage $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$

$$p_{n \rightarrow m} = \left(\frac{\mathbf{e}}{2\hbar\omega} \right)^2 \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{mn}t'} \langle m | \hat{V}_x E_x + \hat{V}_y E_y + \hat{V}_z E_z | n \rangle \left(e^{-i\omega t'} - e^{i\omega t'} \right) \right|^2 \quad (\text{A.16})$$

$$p_{n \rightarrow m} = \left(\frac{\mathbf{e}}{2\hbar\omega} \right)^2 \left| \int_0^t dt' \left(-e^{it'(\omega_{mn}+\omega)} + e^{it'(\omega_{mn}-\omega)} \right) \langle m | \hat{V}_x E_x + \hat{V}_y E_y + \hat{V}_z E_z | n \rangle \right|^2$$

$$p_{n \rightarrow m} = \left(\frac{\mathbf{e}}{2\hbar\omega} \right)^2 \left| \left(\frac{1 - e^{it(\omega_{mn}+\omega)}}{\omega_{mn} + \omega} - \frac{1 - e^{it(\omega_{mn}-\omega)}}{\omega_{mn} - \omega} \right) \langle m | \hat{V}_x E_x + \hat{V}_y E_y + \hat{V}_z E_z | n \rangle \right|^2$$

$$p_{n \rightarrow m} = \left(\frac{\mathbf{e}}{2\hbar\omega} \right)^2 \left| (A_{mn}^+ - A_{mn}^-) \right|^2 \left| \langle m | \hat{V}_x E_x + \hat{V}_y E_y + \hat{V}_z E_z | n \rangle \right|^2 \quad (\text{A.17})$$

où A_{mn}^+ et A_{mn}^- sont respectivement les termes d'amplitudes antirésonnant et résonnant (Fig. A.1). En effet, quand $\omega \mapsto \omega_{mn}$ on se trouve à la résonance caractérisée par la transition $n \rightarrow m$ et le dénominateur de A_{mn}^- tend vers 0 ce qui fait que $A_{mn}^- \gg A_{mn}^+$. De même pour $\omega \mapsto -\omega_{mn}$ on obtient l'antirésonance ($m \rightarrow n$) et $A_{mn}^+ \gg A_{mn}^-$. Par définition ω est positif et on peut donc négliger l'antirésonance dans l'équation (Eq. A.17). Par contre si on regarde la transition $m \rightarrow n$ alors on garde le terme antirésonnant et on néglige le terme résonnant.

on a donc

$$p_{n \rightarrow m} = \left(\frac{\mathbf{e}}{2\hbar\omega} \right)^2 \left| A_{mn}^- \right|^2 \left| \langle m | \hat{V}_x E_x + \hat{V}_y E_y + \hat{V}_z E_z | n \rangle \right|^2 \quad (\text{A.18})$$

$$p_{m \rightarrow n} = \left(\frac{\mathbf{e}}{2\hbar\omega} \right)^2 \left| A_{nm}^+ \right|^2 \left| \langle n | \hat{V}_x E_x + \hat{V}_y E_y + \hat{V}_z E_z | m \rangle \right|^2 \quad (\text{A.19})$$

On réécrit les termes A_{nm}^+ et A_{mn}^-

$$A_{nm}^+ = \frac{1 - e^{it(\omega_{nm} + \omega)}}{\omega_{nm} + \omega} \quad (\text{où } \omega_{nm} = -\omega_{mn}) \quad (\text{A.20})$$

$$A_{nm}^+ = \frac{e^{-it(\omega_{nm} + \omega)/2} - e^{it(\omega_{nm} + \omega)/2}}{(\omega_{nm} + \omega)e^{-it(\omega_{nm} + \omega)/2}} \quad (\text{A.21})$$

$$A_{nm}^+ = -ie^{it(\omega_{nm} + \omega)/2} \frac{\sin [(\omega_{nm} + \omega)t/2]}{[(\omega_{nm} + \omega)/2]} \quad (\text{A.22})$$

$$A_{mn}^- = -ie^{it(\omega_{mn} - \omega)/2} \frac{\sin [(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{[(\omega_{mn} - \omega)/2]} \quad (\text{A.23})$$

Si prend la limite $\omega \mapsto \omega_{mn}$ (ou de manière équivalente $\omega \mapsto -\omega_{nm}$) pour se mettre exactement à la résonance, on obtient

$$\lim_{\omega \mapsto -\omega_{nm}} |A_{nm}^+|^2 = \lim_{\omega \mapsto -\omega_{nm}} \left| \frac{\sin [(\omega_{nm} + \omega)t/2]}{[(\omega_{nm} + \omega)/2]} \right|^2 = |t|^2 \quad (\text{A.24})$$

$$\lim_{\omega \mapsto \omega_{mn}} |A_{mn}^-|^2 = \lim_{\omega \mapsto \omega_{mn}} \left| \frac{\sin [(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{[(\omega_{mn} - \omega)/2]} \right|^2 = |t|^2 \quad (\text{A.25})$$

En toute rigueur on a donc $p_{n \rightarrow m} = p_{m \rightarrow n} \propto t^2$, mais en pratique on ne peut pas réellement perturber le système avec un signal purement sinusoïdale tel que $\vec{\mathbf{E}} = (E_x, E_y, E_z) \cos(\omega_{mn}t)$. On ne peut donc pas être exactement à la résonance et il faut tenir compte des différentes composantes spectrales ω_i du signal. Dans ce cas on remarque qu'il faut considérer l'intégrale sur les fréquences ω et non pas juste faire tendre ω vers la fréquence résonnante ω_{mn} . Si on fait cela on se rend compte que $p_{n \rightarrow m} \propto t$, la réponse est donc linéaire. Une autre façon de procéder est de prendre l'approximation au temps long¹. On utilise alors les propriétés de la fonction δ

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{\pi} \left(\frac{\sin(x/\varepsilon)}{x} \right)^2 = \delta(x) \quad (\text{A.26})$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x) \quad (\text{A.27})$$

on peut donc reprendre la forme de $|A_{nm}^+|^2$ et $|A_{mn}^-|^2$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |A_{nm}^+|^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \frac{\sin [(-\omega_{mn} + \omega)t/2]}{[(-\omega_{mn} + \omega)/2]} \right|^2 = \delta(-\omega_{mn} + \omega)2\pi t = \delta(E_n - E_m + \hbar\omega)2\pi\hbar t \quad (\text{A.28})$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |A_{mn}^-|^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \frac{\sin [(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{[(\omega_{mn} - \omega)/2]} \right|^2 = \delta(\omega_{mn} - \omega)2\pi t = \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)2\pi\hbar t \quad (\text{A.29})$$

¹le temps t devient grand devant les temps caractéristiques correspondant aux largeurs de dispersion spectrale du système

On remarque que $\delta(E_n - E_m + \hbar\omega) = \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)$ et donc avec les équations (Eq. A.18 et Eq. A.19) on a bien,

$$p_{n \rightarrow m} = p_{m \rightarrow n} = 2\pi\hbar t \left(\frac{\mathbf{e}}{2\hbar\omega} \right)^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \left| \langle m | \hat{V}_x E_x + \hat{V}_y E_y + \hat{V}_z E_z | n \rangle \right|^2 \quad (\text{A.30})$$

On peut désormais revenir à l'équation de départ (Eq. A.7) et exprimer la puissance à l'aide des résultats (Eq. A.30 et Eqs. A.8, A.9 et A.10), et en introduisant la notation $\hat{W} = \hat{V}_x E_x + \hat{V}_y E_y + \hat{V}_z E_z$

$$P = \frac{\hbar\omega 2\pi\hbar}{\Omega} \left(\frac{\mathbf{e}}{2\hbar\omega} \right)^2 \sum_{n,m} \left| \langle m | \hat{W} | n \rangle \right|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) [f(E_n) - f(E_m)] \quad (\text{A.31})$$

$$P = \frac{\pi\hbar\mathbf{e}^2}{2\Omega} \sum_{n,m} \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \frac{f(E_n) - f(E_m)}{\hbar\omega} \left| \langle m | \hat{W} | n \rangle \right|^2 \quad (\text{A.32})$$

Développons maintenant le terme $|\langle m | \hat{W} | n \rangle|^2$,

$$|\langle m | \hat{W} | n \rangle|^2 = \left(\begin{array}{l} \langle n | \hat{V}_x^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_x | n \rangle E_x^2 + \langle n | \hat{V}_x^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_y | n \rangle E_x E_y + \langle n | \hat{V}_x^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_z | n \rangle E_x E_z \\ + \langle n | \hat{V}_y^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_x | n \rangle E_y E_x + \langle n | \hat{V}_y^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_y | n \rangle E_y^2 + \langle n | \hat{V}_y^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_z | n \rangle E_y E_z \\ + \langle n | \hat{V}_z^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_x | n \rangle E_z E_x + \langle n | \hat{V}_z^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_y | n \rangle E_z E_y + \langle n | \hat{V}_z^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_z | n \rangle E_z^2 \end{array} \right) \quad (\text{A.33})$$

A l'aide de l'équation (Eq. A.6) on identifie facilement les différentes composantes σ_{ij} du tenseur de conductivité.

$$\sigma_{ij} = \frac{2P_{ij}}{E_i E_j} = \frac{\pi\hbar\mathbf{e}^2}{\Omega} \sum_{n,m} \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \frac{f(E_n) - f(E_m)}{\hbar\omega} \langle n | \hat{V}_i^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_j | n \rangle \quad (\text{A.34})$$

On vient d'obtenir la formule générale de la conductivité Kubo-Greenwood. Il est possible de la retravailler pour lui donner une forme plus pratique. Pour cela on utilise encore une fois les propriétés de la fonction δ et notamment

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E) \delta(E - E_n) = f(E_n) \quad (\text{A.35})$$

pour écrire que,

$$\begin{aligned}
\sigma_{ij} &= \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \sum_{n,m} \frac{f(E) - f(E_m)}{\hbar\omega} \delta(E_m - E - \hbar\omega) \langle n | \hat{V}_i^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_j | n \rangle \delta(E - E_n) \\
\sigma_{ij} &= \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \sum_{n,m} \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \delta(E + \hbar\omega - E_m) \langle n | \hat{V}_i^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{V}_j | n \rangle \delta(E - E_n) \\
\sigma_{ij} &= \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \sum_{n,m} \langle n | \hat{V}_i^\dagger | m \rangle \delta(E + \hbar\omega - E_m) \langle m | \hat{V}_j | n \rangle \delta(E - E_n) \\
\sigma_{ij} &= \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \sum_{n,m} \langle n | \hat{V}_i^\dagger \delta(E + \hbar\omega - \hat{H}) | m \rangle \langle m | \hat{V}_j \delta(E - \hat{H}) | n \rangle \\
\sigma_{ij} &= \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \sum_n \langle n | \hat{V}_i^\dagger \delta(E + \hbar\omega - \hat{H}) \hat{V}_j \delta(E - \hat{H}) | n \rangle \quad (\text{A.36})
\end{aligned}$$

En remplaçant la somme sur $|n\rangle$ par la trace on obtient une formule de la conductivité de Kubo-Greenwood remaniée

$$\sigma_{ij}(E_F, T, \omega) = \frac{\pi \hbar e^2}{\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \text{Tr} \left[\hat{V}_i^\dagger \delta(E + \hbar\omega - \hat{H}) \hat{V}_j \delta(E - \hat{H}) \right] \quad (\text{A.37})$$

Annexe B

Terminaison de la fraction continue

Dans cette annexe, nous allons nous intéresser au problème de la terminaison de la fraction continue.

Nous avons vu au chapitre 2 (section 2.6) que la méthode de récursion de Lanczos permettait de créer un sous espace où le Hamiltonien \hat{H} pouvait s'écrire sous forme tridiagonale ($\tilde{\hat{H}}$), dont les éléments diagonaux sont les coefficients de récursion a_n et les éléments hors-diagonaux sont les coefficient b_n .

$$\tilde{\hat{H}} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & & & \\ b_1 & a_2 & b_2 & & \\ & b_2 & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & b_N \\ & & & b_N & a_N \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

La densité d'états dans cette base peut s'écrire sous la forme d'une fraction continue. En effet, dans la base des liaisons fortes on a

$$\langle \psi_{RP} | \delta(E - \hat{H}) | \psi_{RP} \rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0} -\frac{1}{\pi} \Im_m \left(\langle \psi_{RP} | \frac{1}{E + i\eta - \hat{H}} | \psi_{RP} \rangle \right) \quad (\text{B.2})$$

dans la base de Lanczos on obtient¹,

$$\langle \psi_1 | \delta(E - \tilde{\hat{H}}) | \psi_1 \rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0} -\frac{1}{\pi} \Im_m \frac{1}{E + i\eta - a_1 - \frac{b_1^2}{E + i\eta - a_2 - \frac{b_2^2}{E + i\eta - a_3 - \frac{b_3^2}{\ddots}}}} \quad (\text{B.3})$$

On appelle G_1 la fraction continue et on définit G_n de la façon suivante,

¹avec $|\psi_{RP}\rangle$ qui devient $|\psi_1\rangle$, le premier vecteur de la base de Lanczos

$$G_1 = \frac{1}{E + i\eta - a_1 - \frac{b_1^2}{E + i\eta - a_2 - \frac{b_2^2}{E + i\eta - a_3 - \frac{b_3^2}{\ddots}}}} \quad (\text{B.4})$$

$$G_1 = \frac{1}{E + i\eta - a_1 - b_1^2 G_2} \quad (\text{B.5})$$

$$G_n = \frac{1}{E + i\eta - a_n - b_n^2 G_{n+1}} \quad (\text{B.6})$$

Le sous espace de Lanczos est de taille finie (N), on a donc à disposition un nombre fini de coefficient de récursion. Il faut alors tronquer la fraction continue avec une terminaison.

$$G_1 = \frac{1}{E + i\eta - a_1 - \frac{b_1^2}{E + i\eta - a_2 - \frac{b_2^2}{E + i\eta - a_3 - \frac{b_3^2}{\ddots}} \frac{1}{E + i\eta - a_N - b_N^2 G_{N+1}}}} \quad (\text{B.7})$$

où G_{N+1} représente cette terminaison.

Il existe plusieurs types de terminaison. Le choix d'en utiliser une en particulier plutôt qu'une autre dépend du système étudié. Pour un métal par exemple, on utilisera une terminaison assez simple alors que pour un matériau semiconducteur, on utilisera une terminaison plus sophistiquée car la présence d'une bande interdite complique le comportement des coefficients de récursion.

Commençons par le cas le plus simple d'un métal décrit par une bande électronique et dont le spectre est compris dans la gamme d'énergie $[a - 2b; a + 2b]$, a étant donc le centre du spectre et $4b$ sa largeur. Les coefficients de récursion a_n et b_n oscillent autour de leur valeur moyenne respective a et b . Cette oscillation s'amortie rapidement² de sorte que, pour un nombre élevé d'étage de récursion (N), les coefficients tendent vers les valeurs fixes a et b (Fig. B.1).

Ceci conduit à écrire pour la terminaison,

$$G_{N+1} = \frac{1}{E + i\eta - a - b^2 G_{N+2}} = \frac{1}{E + i\eta - a - b^2 G_{N+1}} \quad (\text{B.8})$$

On obtient un polynôme du second degré

$$-(b^2)G_{N+1}^2 + (E + i\eta - a)G_{N+1} - 1 = 0 \quad (\text{B.9})$$

que l'on résout,

²en général au bout de quelques centaines d'étage de récursion

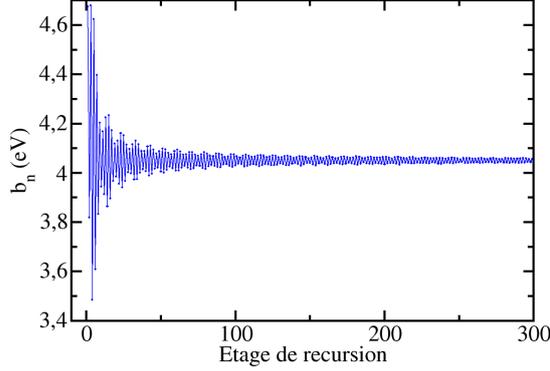


FIG. B.1: Comportement des coefficients b_n pour un plan de graphène idéal dont le spectre est contenu dans l'intervalle $\sim [-8; 8]eV$. On observe l'amortissement rapide de l'amplitude d'oscillation des coefficients. Pour un nombre d'étage de récursion élevé, b_n tend vers $b \sim 4eV$.

$$\Delta = (E + i\eta - a)^2 - (2b)^2 \quad (\text{B.10})$$

$$G_{N+1} = \frac{(E + i\eta - a) \mp i\sqrt{-\Delta}}{2b^2} \quad (\text{B.11})$$

$$G_{N+1} = \frac{(E + i\eta - a) - i\sqrt{(2b)^2 - (E + i\eta - a)^2}}{2b^2} \quad (\text{B.12})$$

où on a choisit la racine dont la partie imaginaire est négative.

Voyons maintenant le cas plus complexe de la terminaison que l'on nommera par la suite terminaison de Guy Allan. Ce qui suit est basé sur l'article “*A linear prediction of the recursion coefficients*” de Guy Allan³. Soit un système dont le spectre est contenu dans l'intervalle $[a - 2b; a + 2b]$ et dans lequel se trouve une bande interdite (typique pour les matériaux semiconducteurs). L'amplitude d'oscillation des coefficients de récursion a_n , b_n est moins rapidement amortie que dans le cas d'un métal. De plus les coefficients de récursion ne convergent pas vers les valeurs fixes a et b mais plutôt vers une oscillation résiduelle autour de a et b et dont l'amplitude est proportionnelle à la largeur de la bande interdite (Fig. B.2). On comprend bien qu'il est nécessaire d'avoir un grand nombre de coefficients pour bien décrire la densité d'états de ces systèmes. On cherche toujours à avoir un coût numérique le plus bas possible ainsi qu'une grande précision. L'astuce ici consiste donc à calculer un nombre raisonnable de coefficients puis on analyse le comportement oscillatoire des derniers coefficients afin d'extrapoler facilement jusqu'à un grand nombre (L) de coefficients, ce qui nous permet d'éliminer toutes autres contributions que celle de la bande interdite, et ainsi on obtient les coefficients a_L et b_L auxquels on applique la terminaison de Guy Allan. Cette terminaison s'écrit, à l'aide d'une approche perturbative au premier ordre,

$$G_L = g + \frac{1}{b} e^{-i2\varphi} \sum_{k=0}^{\infty} e^{-ik\varphi} \alpha_{k+2L-1} \quad (\text{B.13})$$

où g correspond à la terminaison sans bande interdite ($g = G_{N+1}$, Eq. B.12), où $\varphi = \arccos\left(\frac{E+i\eta-a}{2b}\right)$ et où α_n est défini tel que

³G. Allan, J. Phys. C : Solid State Phys. **17**, 3945 (1984)

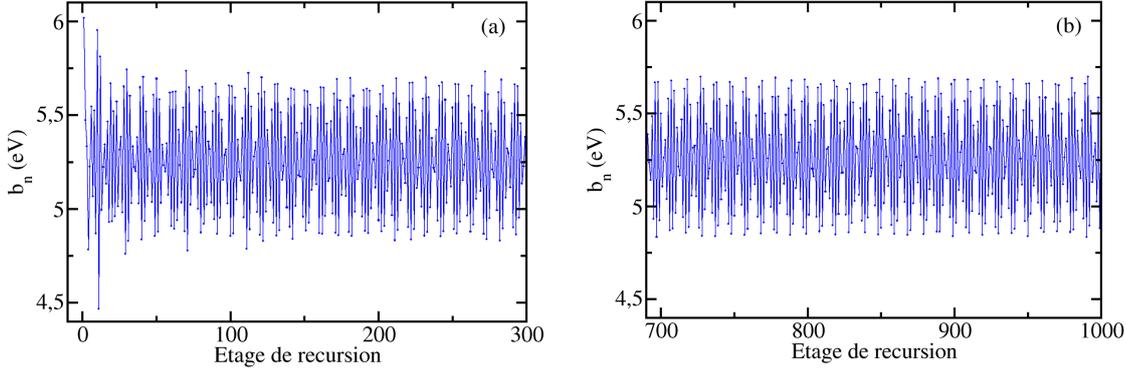


FIG. B.2: Comportement des coefficients b_n de 0 à 300 (a) et de 700 à 1000 (b), pour un nanofil de silicium idéal orienté [110] et de rayon $R = 1nm$. Son spectre est contenu dans l'intervalle $\sim [-11.5; 9.5]eV$. On observe un très léger amortissement de l'amplitude d'oscillation pour les premiers coefficients, mais l'oscillation principale reste non amortie et rend compte de la présence d'une bande interdite dans le spectre. Pour un nombre d'étage de récursion élevé, b_n tend vers une oscillation parfaitement déterminée par la ou les bandes interdites.

$$\alpha_{2n-1} = \frac{(a_n - a)}{b} \quad (B.14)$$

$$\alpha_{2n} = \frac{2(b_n - b)}{b} \quad (B.15)$$

On va s'intéresser d'abord à l'analyse des coefficients de récursion, ce qui va nous permettre ensuite d'écrire l'extrapolation des coefficients ainsi que la terminaison de Guy Allan. On veut interpoler les coefficients a_n et b_n entre l et N , pour pouvoir extrapoler jusqu'au coefficient a_L et b_L ⁴.

On définit une nouvelle suite de coefficient u_k qui regroupe la suite a_n et b_n par le biais de la suite α_n définit plus haut.

$$u_k = \frac{1}{4}(a + 2b) + \frac{1}{4}(a - 2b)(-1)^k + \frac{1}{2}b \alpha_{k+2l-1} \quad (B.16)$$

On interpole u_k avec une somme d'exponentiel

$$u_k = \sum_{m=1}^M C_m e^{k y_m} \quad (B.17)$$

$$u_k = \sum_{m=1}^M C_m r_m^k \quad (r_m = e^{y_m}) \quad (B.18)$$

⁴On a $n \in [1; N]$, ainsi que $l < N < L$.

En comparant ces deux expressions de u_k (Eq. B.16 et B.18), on en déduit les deux premières valeurs de r_m et C_m :

$$r_1 = 1 \quad ; \quad C_1 = \frac{1}{4}(a + 2b) \quad (\text{B.19})$$

$$r_2 = -1 \quad ; \quad C_2 = \frac{1}{4}(a - 2b) \quad (\text{B.20})$$

On définit ensuite les polynômes $U(x)$, $Q(x)$ et $P(x)$ tel que

$$U(x) = \sum_{k=0}^{\infty} u_k x^k = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=1}^M C_m r_m^k x^k \quad (\text{B.21})$$

$$U(x) = \sum_{m=1}^M C_m \sum_{k=0}^{\infty} (r_m x)^k = \sum_{m=1}^M \frac{C_m}{1 - r_m x} \quad (\text{B.22})$$

On développe la somme sur m et on met tout sur le dénominateur commun pour obtenir,

$$U(x) = \frac{C_1(1 - r_2x)(1 - r_3x) \cdots (1 - r_Mx) + C_2(1 - r_1x)(1 - r_3x) \cdots (1 - r_Mx) + \cdots}{(1 - r_1x)(1 - r_2x)(1 - r_3x) \cdots (1 - r_Mx)}$$

$$U(x) = \frac{Q(x)}{P(x)} \quad (\text{B.23})$$

où $Q(x)$ est un polynôme d'ordre $M - 1$ et $P(x)$ un polynôme d'ordre M . On les écrit donc sous la forme de polynômes

$$Q(x) = \sum_{m=0}^{M-1} q_m x^m \quad (\text{B.24})$$

$$P(x) = \sum_{m=0}^M p_m x^m = \prod_{m=1}^M (1 - r_m x) \quad (\text{B.25})$$

On remarque que les racines (x_i) du polynôme $P(x)$ sont les pôles de $U(x)$ puisque $P(x)$ est le dénominateur de $U(x)$. De plus les racines x_i de $P(x)$ sont les r_i^{-1} , de part la définition de $P(x)$ ($P(x) = \prod_{m=1}^M (1 - r_m x)$). Pour finir on remarque que $p_0 = 1$.
On écrit maintenant

$$P(x) \cdot U(x) = Q(x) \quad (\text{B.26})$$

$$\left(\sum_{m=0}^M p_m x^m \right) \cdot \left(\sum_{k=0}^{\infty} u_k x^k \right) = Q(x) \quad (\text{B.27})$$

On observe que la somme sur k va de 0 à l'infini. En pratique on ne dispose que d'un nombre fini ($K = 2(N - l) + 1$) de coefficients u_k ($k \in [0; K]$). c'est K coefficients u_k correspondent aux coefficients de récursion $a_l \rightarrow a_N$ et $b_l \rightarrow b_N$ qui sont les derniers coefficients de recursion obtenus et que l'on cherche à interpoler.

On a donc

$$P(x) \cdot U(x) = Q(x) \quad (\text{B.28})$$

$$\left(\sum_{m=0}^M p_m x^m \right) \cdot \left(\sum_{k=0}^K u_k x^k \right) = \left(\sum_{m'=0}^{M-1} q_{m'} x^{m'} \right) \quad (\text{B.29})$$

$$\left(\sum_{m=0}^M p_m x^m \right) \cdot \left(\sum_{k=0}^K u_k x^k \right) = \left(\sum_{m'=0}^{M-1} q_{m'} x^{m'} \right) + \left(\sum_{n'=M}^K q_{n'} x^{n'} \right) \quad (\text{B.30})$$

avec $q_{n'} = 0 \quad \forall n' \in [M, K]$. Avec cette équation (Eq. B.30) on peut écrire ce que valent les coefficient q_m , on a deux cas de figures possible :

$$\text{pour } 0 \leq m' \leq M - 1 \quad \Rightarrow \quad q_{m'} = \sum_{m=0}^{m'} p_m u_{m'-m} \quad (\text{B.31})$$

$$\text{pour } M \leq n' \leq K \quad \Rightarrow \quad q_{n'} = \sum_{m=0}^M p_m u_{n'-m} = 0 \quad (\text{B.32})$$

On s'intéresse à ce dernier résultat (Eq. B.32) que l'on réécrit

$$q_{n'} = p_0 u_{n'} + \sum_{m=1}^M p_m u_{n'-m} = 0 \quad (\text{B.33})$$

On a vu que $p_0 = 1$ ce qui permet d'écrire

$$u_{n'} = - \sum_{m=1}^M p_m u_{n'-m} \quad (\text{on rappelle que } n' \in [M, K]) \quad (\text{B.34})$$

On cherche maintenant à calculer les coefficients p_m car si on connaît le polynôme $P(x)$, on obtiendra les coefficients r_m en trouvant ses racines x_i . Pour trouver les p_m on va minimiser l'erreur avec une procédure au moindre carré.

On écrit

$$\sum_{n'=M}^K \left(u_{n'} + \sum_{m=1}^M p_m u_{n'-m} \right)^2 = \epsilon^2 \quad (\text{B.35})$$

Mais avant de faire cela on écrit les contraintes qui doivent être appliquées aux p_m . On a vu que les racines de $P(x)$ sont les r_i^{-1} ($P(r_i^{-1}) = 0$, $i \in [1; M]$), on a donc

$$\sum_{m=0}^M p_m r_i^{-m} = 0 \quad (\text{B.36})$$

$$1 + \sum_{m=1}^M p_m r_i^{-m} = 0 \quad (\text{B.37})$$

On connaît déjà deux valeurs pour r_i (Eqs. B.19 et B.20), à savoir $r_1 = 1$ et $r_2 = -1$, ce qui donne

$$1 + \sum_{m=1}^M p_m = 0 \quad \text{et} \quad 1 + \sum_{m=1}^M p_m (-1)^m = 0 \quad (\text{B.38})$$

On identifie donc deux contraintes sur les p_m que l'on va inclure dans la procédure de minimisation au moindre carré. Pour cela on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange. On définit F

$$F = \epsilon^2 - \lambda \left(1 + \sum_{m=1}^M p_m \right) - \mu \left(1 + \sum_{m=1}^M p_m (-1)^m \right) \quad (\text{B.39})$$

On minimise l'erreur totale F

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial p_j} = 0 &= \frac{\partial}{\partial p_j} \left[\sum_{n'=M}^K \left(u_{n'} + \sum_{m=1}^M p_m u_{n'-m} \right)^2 - \lambda \left(1 + \sum_{m=1}^M p_m \right) - \mu \left(1 + \sum_{m=1}^M p_m (-1)^m \right) \right] \\ 0 &= - \sum_{n'=M}^K \left(u_{n'} + \sum_{m=1}^M p_m u_{n'-m} \right) u_{n'-j} + \frac{\lambda}{2} + \frac{\mu}{2} (-1)^j \quad (j \in [1; M]) \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

On choisit une solution de la forme

$$p_j = p'_j + \frac{1}{2} \lambda p''_j + \frac{1}{2} \mu p'''_j \quad (\text{B.41})$$

que l'on injecte dans l'équation précédente (Eq. B.40).

$$\sum_{n'=M}^K \left(u_{n'} + \sum_{m=1}^M (p'_m + \frac{\lambda}{2} p''_m + \frac{\mu}{2} p'''_m) u_{n'-m} \right) u_{n'-j} = \frac{\lambda}{2} + \frac{\mu}{2} (-1)^j \quad (\text{B.42})$$

$$\sum_{n'=M}^K \left(\sum_{m=1}^M (p'_m + \frac{\lambda}{2} p''_m + \frac{\mu}{2} p'''_m) u_{n'-m} u_{n'-j} \right) = \frac{\lambda}{2} + \frac{\mu}{2} (-1)^j - \sum_{n'=M}^K u_{n'} u_{n'-j} \quad (\text{B.43})$$

On sépare la somme en trois parties et on écrit

$$\sum_{n'=M}^K \sum_{m=1}^M (p'_m u_{n'-m} u_{n'-j}) = - \sum_{n'=M}^K u_{n'} u_{n'-j} \quad (\text{B.44})$$

$$\sum_{n'=M}^K \sum_{m=1}^M (p''_m u_{n'-m} u_{n'-j}) \frac{\lambda}{2} = \frac{\lambda}{2} \quad (\text{B.45})$$

$$\sum_{n'=M}^K \sum_{m=1}^M (p'''_m u_{n'-m} u_{n'-j}) \frac{\mu}{2} = \frac{\mu}{2} (-1)^j \quad (\text{B.46})$$

On résout ce système pour obtenir les $p_m = p'_m + \frac{1}{2}\lambda p''_m + \frac{1}{2}\mu p'''_m$. Puis connaissant les p_m , on connaît $P(x)$ et on en déduit les r_m . Finalement pour obtenir les C_m on se réfère à l'équation (Eq. B.18) que l'on minimise au moindre carré,

$$\sum_{k=0}^K \left(u_k - \sum_{m=1}^M C_m r_m^k \right)^2 = \epsilon^2 \quad (\text{B.47})$$

Une fois les r_m et C_m obtenus on peut extrapoler la série u_k au delà de u_K . Notamment si on veut utiliser la terminaison G_L il faut au moins extrapoler jusqu'à $u_{2(L-l)+1}$, ce qui avec l'équation (Eq. B.16) nous permet de remonter jusqu'à α_{2L} et donc à a_L et b_L . En effet d'une part on a

$$u_{2(L-l)+1} = \frac{1}{2}b\alpha_{2L} + \frac{1}{4}(a+2b) + \frac{1}{4}(a-2b)(-1)^{2(L-l)+1} \quad (\text{B.48})$$

et d'autre part on a

$$\alpha_i = \frac{2}{b} \left[u_{i-2l+1} - \frac{1}{4}(a+2b) - \frac{1}{4}(a-2b)(-1)^{i-2l+1} \right] \quad (\text{B.49})$$

et donc

$$\alpha_{2L} = \frac{2}{b} \left[u_{2(L-l)+1} - \frac{1}{4}(a+2b) - \frac{1}{4}(a-2b)(-1)^{2(L-l)+1} \right] \quad (\text{B.50})$$

$$b_L = \frac{b}{2} (\alpha_{2L} + 2) \quad (\text{B.51})$$

a_L s'obtient de la même manière avec α_{2L-1} .

Après l'extrapolation des coefficients de récursion jusque a_L et b_L on décide d'appliquer la terminaison G_L . Pour cela on reprend l'équation (Eq. B.13),

$$G_L - g = \frac{1}{b} e^{-i2\varphi} \sum_{k=0}^{\infty} e^{-ik\varphi} \alpha_{k+2L-1} \quad (\text{B.52})$$

$$G_L - g = \frac{2}{b^2} e^{-i2\varphi} \sum_{k=0}^{\infty} e^{-ik\varphi} \left[u_{k+2L-1-2l+1} - \frac{1}{4}(a+2b) - \frac{1}{4}(a-2b)(-1)^{k+2L-1-2l+1} \right]$$

$$G_L - g = \frac{2}{b^2} e^{-i2\varphi} \sum_{k=0}^{\infty} e^{-ik\varphi} \left[\sum_{m=3}^M C_m r_m^{k+2(L-l)} \right] \quad (\text{B.53})$$

$$G_L - g = \frac{2}{b^2} e^{-i2\varphi} \sum_{m=3}^M C_m r_m^{2(L-l)} \sum_{k=0}^{\infty} r_m^k e^{-ik\varphi} \quad (\text{B.54})$$

$$G_L - g = \frac{2}{b^2} e^{-i2\varphi} \sum_{m=3}^M C_m r_m^{2(L-l)} \sum_{k=0}^{\infty} (r_m e^{-i\varphi})^k \quad (\text{B.55})$$

$$G_L - g = \frac{2}{b^2} e^{-i2\varphi} \sum_{m=3}^M \frac{C_m r_m^{2(L-l)}}{1 - r_m e^{-i\varphi}} \quad (\text{B.56})$$

On obtient ainsi la terminaison G_L de Guy Allan qui nous permet d'écrire la fraction continue et de calculer la densité d'états associée.

Annexe C

Fonction d'autocorrélation des vitesses

Dans le formalisme de Kubo-Greenwood utilisé dans cette thèse, on fait apparaître (voir Sec. 2.2.3) la fonction d'autocorrélation des vitesses ($C(E, t)$) à partir de l'opérateur vitesse en représentation d'Heisenberg ($\hat{V}_x(t)$). Puis on relie la fonction d'autocorrélation des vitesses à l'étalement quadratique moyen ($\Delta X^2(E, t)$). Nous montrons ici comment s'établit cette connexion entre ces deux quantités dans le cas général.

Tout d'abord donnons les définitions de la fonction d'autocorrélation et plus généralement de la fonction d'intercorrélation. La fonction d'autocorrélation temporelle regarde les corrélations existantes à une énergie E d'une observable A entre le temps $t_0 = 0$ et un temps t .

$$C_{AA}(E, t) = \langle A(t)A(0) \rangle_E \quad (\text{C.1})$$

La fonction d'intercorrélation s'intéresse elle aux corrélations qui peuvent exister entre deux observables, A et B , différentes.

$$C_{AB}(E, t) = \langle A(t)B(0) \rangle_E \quad (\text{C.2})$$

Si on s'intéresse à la fonction d'intercorrélation de deux opérateurs quantique \hat{A} et \hat{B} exprimés en représentation d'Heisenberg on obtient directement

$$C_{AB}(E, t) = \langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle_E, \quad (\text{C.3})$$

mais cette fonction d'intercorrélation C_{AB} est potentiellement une fonction complexe. On préfère alors écrire la fonction d'intercorrélation symétrique S_{AB} qui elle, est réelle.

$$S_{AB}(E, t) = \frac{1}{2} \left(C_{AB}(E, t) + C_{AB}^\dagger(E, t) \right) = \Re(C_{AB}(E, t)) \quad (\text{C.4})$$

avec la propriété :

$$C_{AB}^\dagger(E, t) = \langle \hat{A}(t)\hat{B}(0) \rangle_E^\dagger = \langle \hat{B}^\dagger(0)\hat{A}^\dagger(t) \rangle_E \quad (\text{C.5})$$

On a donc,

$$S_{AB}(E, t) = \frac{1}{2} \left(\langle \hat{A}(t) \hat{B}(0) \rangle_E + \langle \hat{B}^\dagger(0) \hat{A}^\dagger(t) \rangle_E \right) \quad (\text{C.6})$$

$$S_{AB}(E, t) = \frac{1}{2} \langle \hat{A}(t) \hat{B}(0) + \hat{B}^\dagger(0) \hat{A}^\dagger(t) \rangle_E \quad (\text{C.7})$$

Écrivons maintenant la fonction d'intercorrélacion entre les opérateurs vitesse \hat{V}_I^\dagger et \hat{V}_J qui apparaissent dans la dérivation de la formule de Kubo-Greenwood¹ et où I et J dénotent les différentes orientations possibles de l'espace (x, y, z) .

$$S_{JI}(E, t) = \frac{1}{2} \langle \hat{V}_J(t) \hat{V}_I^\dagger(0) + \hat{V}_I(0) \hat{V}_J^\dagger(t) \rangle_E \quad (\text{C.8})$$

Définissons maintenant l'étalement quadratique moyen de façon générale $(\Delta JI(E, t))$

$$\Delta JI(E, t) = \langle (\hat{J}(t) - \hat{I}(0)) (\hat{J}(t) - \hat{I}(0))^\dagger \rangle_E \quad (\text{C.9})$$

Pour obtenir la relation entre $\Delta JI(E, t)$ et $C_{JI}(E, t)$, on dérive deux fois $\Delta JI(E, t)$ par rapport au temps

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta JI(E, t) = \langle \hat{V}_J(t) (\hat{J}(t) - \hat{I}(0))^\dagger + (\hat{J}(t) - \hat{I}(0)) \hat{V}_J^\dagger(t) \rangle_E \quad (\text{C.10})$$

Avant de dériver une seconde fois, on opère une translation dans le temps de $-t$ à l'intérieur de $\langle \dots \rangle_E$ qui est justifiée par la propriété d'invariance par translation dans le temps²

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta JI(E, t) = \langle \hat{V}_J(0) (\hat{J}(0) - \hat{I}(-t))^\dagger + (\hat{J}(0) - \hat{I}(-t)) \hat{V}_J^\dagger(0) \rangle_E \quad (\text{C.11})$$

Puis on dérive une seconde fois par rapport au temps,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Delta JI(E, t) = \langle \hat{V}_J(0) \hat{V}_I^\dagger(-t) + \hat{V}_I(-t) \hat{V}_J^\dagger(0) \rangle_E \quad (\text{C.12})$$

Puis pour finir, on effectue la translation dans le temps $+t$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Delta JI(E, t) = \langle \hat{V}_J(t) \hat{V}_I^\dagger(0) + \hat{V}_I(0) \hat{V}_J^\dagger(t) \rangle_E \quad (\text{C.13})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Delta JI(E, t) = 2S_{JI}(E, t) \quad (\text{C.14})$$

On peut appliquer ce résultat au cas $1D$ avec $I = J = X$; on obtient

¹Voir annexe A, Eq. A.37

²La fonction d'intercorrélacion est sensible à la différence temporelle $\tau = t - t_0$. On peut aussi démontrer cette invariance par translation en remplaçant les opérateurs en représentation d'Heisenberg par leur notation explicite : $\hat{A}(t) = e^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \hat{A} e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Delta X^2(E, t) = 2S_{xx}(E, t) = \langle \hat{V}_x(t) \hat{V}_x^\dagger(0) + \hat{V}_x(0) \hat{V}_x^\dagger(t) \rangle_E \quad (\text{C.15})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Delta X^2(E, t) = 2\Re C_{xx}(E, t) = 2\Re \langle \hat{V}_x(t) \hat{V}_x^\dagger(0) \rangle_E \quad (\text{C.16})$$

On retrouve bien le résultat utilisé au chapitre 2, équation (Eq. 2.44)

Nous allons maintenant étudier la fonction d'intercorrélation des vitesses dans un autre contexte, celui de l'équation de transport de Boltzmann (ETB) dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation. Nous verrons notamment comment raccorder le temps de diffusion moyen (τ) avec la fonction d'autocorrélation de vitesses (et par extension avec l'étalement quadratique moyen).

Commençons cette dérivation en donnant la définition de la fonction de distribution à l'instant $t = 0$ des N particules semi-classiques participant au transport,

$$f_1(x, y, z, k_x, k_y, k_z, t = 0) = f_1^0(x, y, z, k_x, k_y, k_z) + f_1'(x, y, z, k_x, k_y, k_z, t = 0) \quad (\text{C.17})$$

où $f_1^0(x, y, z, k_x, k_y, k_z)$ est la fonction de distribution à l'équilibre et où $f_1'(x, y, z, k_x, k_y, k_z, t = 0)$ décrit la perturbation à l'équilibre.

On part ensuite de l'équation de Boltzmann (ETB)

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{x,y,z} f_1 + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{k_x, k_y, k_z} f_1 = \left. \frac{\partial f_1}{\partial t} \right|_{\text{collisions}} \quad (\text{C.18})$$

On applique immédiatement l'approximation du temps de relaxation et on considère qu'il n'y a aucune forces extérieures ($\vec{F} = (0, 0, 0)$).

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{x,y,z} f_1 = -\frac{f_1 - f_1^0}{\tau} \quad (\text{C.19})$$

La fonction de distribution à l'équilibre f_1^0 est définie par la relation de dispersion du système. Prenons ici le cas général d'un gaz d'électrons libre³

$$f_1^0(x, y, z, k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2 \|\vec{\mathbf{k}}\|^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (\text{C.20})$$

On remarque que f_1^0 est indépendant du temps t et des variables de positions spatiales x, y, z (c'est à dire $f_1^0(k_x, k_y, k_z)$). On réécrit en conséquence l'équation (Eq. C.19)

³En fait, peu importe la forme de la relation de dispersion, ce qu'il convient de noter, c'est que la relation de dispersion ne dépend que des variables de l'espace réciproque k_x, k_y, k_z et qu'elle est en revanche indépendante des variables d'espace réel x, y, z et temporelle t . On ne se sert pas explicitement de la forme de la relation de dispersion pour arriver au résultat final.

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_1^0 + f_1') + \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}_{x,y,z} (f_1^0 + f_1') = -\frac{f_1'}{\tau} \quad (\text{C.21})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1' + \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}_{x,y,z} f_1' = -\frac{f_1'}{\tau} \quad (\text{C.22})$$

$$\frac{\partial f_1'}{\partial t} + \frac{f_1'}{\tau} + \left(v_x \frac{\partial f_1'}{\partial x} + v_y \frac{\partial f_1'}{\partial y} + v_z \frac{\partial f_1'}{\partial z} \right) = 0 \quad (\text{C.23})$$

On écrit ensuite la transformée de Fourier de f_1'

$$f_1'(x, y, z, k_x, k_y, k_z, t) = \int dq_x dq_y dq_z \tilde{f}_1'(q_x, q_y, q_z, k_x, k_y, k_z, t) e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} \quad (\text{C.24})$$

qu'on utilise dans l'équation (Eq. C.23) :

$$\begin{aligned} \int dq_x dq_y dq_z & \frac{\partial}{\partial t} \left[\tilde{f}_1' e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} \right] + \frac{1}{\tau} \left[\tilde{f}_1' e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} \right] \\ & + v_x \frac{\partial}{\partial x} \left[\tilde{f}_1' e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} \right] \\ & + v_y \frac{\partial}{\partial y} \left[\tilde{f}_1' e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} \right] \\ & + v_z \frac{\partial}{\partial z} \left[\tilde{f}_1' e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} \right] = 0 \\ \int dq_x dq_y dq_z & e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} \left[\frac{\partial \tilde{f}_1'}{\partial t} + \frac{\tilde{f}_1'}{\tau} + i v_x q_x \tilde{f}_1' + i v_y q_y \tilde{f}_1' + i v_z q_z \tilde{f}_1' \right] = 0 \end{aligned}$$

ce qui entraîne,

$$\frac{\partial \tilde{f}_1'}{\partial t} + \tilde{f}_1' \left[\frac{1}{\tau} + i (v_x q_x + v_y q_y + v_z q_z) \right] = 0 \quad (\text{C.25})$$

On déduit de cette équation aux dérivées partielles la forme temporelle de \tilde{f}_1'

$$\tilde{f}_1'(q_x, q_y, q_z, k_x, k_y, k_z, t) = \mathbb{A} e^{-\left(\frac{1}{\tau} + i(v_x q_x + v_y q_y + v_z q_z)\right)t} \quad (\text{C.26})$$

$$\tilde{f}_1'(q_x, q_y, q_z, k_x, k_y, k_z, t) = \mathbb{A} e^{-\frac{t}{\tau}} e^{-i(v_x q_x + v_y q_y + v_z q_z)t} \quad (\text{C.27})$$

On applique les conditions limites ($t = 0$) pour trouver \mathbb{A}

$$\mathbb{A} = \tilde{f}_1'(q_x, q_y, q_z, k_x, k_y, k_z, t = 0) \quad (\text{C.28})$$

On écrit ensuite la fonction d'intercorrélation entre les vitesses v_J et v_I (où J et I dénotent une orientation quelconque de l'espace (x, y, z))

$$\begin{aligned} \langle v_J(t)v_I(0) \rangle &= \int dx_1 dy_1 dz_1 \int dx_2 dy_2 dz_2 \int dk_{x_1} dk_{y_1} dk_{z_1} \int dk_{x_2} dk_{y_2} dk_{z_2} \\ &\quad [f_2(x_1, y_1, z_1, k_{x_1}, k_{y_1}, k_{z_1}, t; x_2, y_2, z_2, k_{x_2}, k_{y_2}, k_{z_2}, 0) v_{J_1} v_{I_2}] \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

où f_2 est la fonction de distribution à deux particules. La solution de ce calcul passe par une approximation un peu drastique dont il faut avoir conscience des conséquences. En fait à la prochaine étape on néglige les corrélations particule-particule et on écrit que la moyenne du produit est égale au produit des moyennes⁴, de sorte que

$$\begin{aligned} f_2 &= f_2(x_1, y_1, z_1, k_{x_1}, k_{y_1}, k_{z_1}, t; x_2, y_2, z_2, k_{x_2}, k_{y_2}, k_{z_2}, 0) \\ f_2 &= f_1(x_1, y_1, z_1, k_{x_1}, k_{y_1}, k_{z_1}, t) f_1(x_2, y_2, z_2, k_{x_2}, k_{y_2}, k_{z_2}, 0) \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

ce qui donne pour la fonction d'intercorrélation des vitesses

$$\begin{aligned} \langle v_J(t)v_I(0) \rangle &= \langle v_J(t) \rangle \langle v_I(0) \rangle \quad (\text{C.31}) \\ \langle v_J(t)v_I(0) \rangle &= \left(\int dx_1 dy_1 dz_1 \int dk_{x_1} dk_{y_1} dk_{z_1} f_1(x_1, y_1, z_1, k_{x_1}, k_{y_1}, k_{z_1}, t) v_{J_1} \right) \\ &\quad \times \left(\int dx_2 dy_2 dz_2 \int dk_{x_2} dk_{y_2} dk_{z_2} f_1(x_2, y_2, z_2, k_{x_2}, k_{y_2}, k_{z_2}, 0) v_{I_2} \right) \end{aligned}$$

On a donc

$$\langle v_J(t)v_I(0) \rangle = \left(\int dx_1 dy_1 dz_1 \int dk_{x_1} dk_{y_1} dk_{z_1} f_1(x_1, y_1, z_1, t) v_{J_1} \right) \langle v_I(0) \rangle \quad (\text{C.32})$$

où on a enlever la dépendance en k_{x_1} , k_{y_1} et k_{z_1} dans $f_1()$ pour alléger la notation. On remplace f_1 par $f_1^0 + f_1'$ mais la contribution de f_1^0 est nulle, il ne reste donc plus que

$$\langle v_J(t)v_I(0) \rangle = \left(\int dx_1 dy_1 dz_1 \int dk_{x_1} dk_{y_1} dk_{z_1} f_1'(x_1, y_1, z_1, t) v_{J_1} \right) \langle v_I(0) \rangle \quad (\text{C.33})$$

On utilise ensuite la transformée de Fourier de f_1' dans cette dernière équation (et on supprime l'indice ₁ qui repérait la particule 1 car il n'est plus utile)

$$\begin{aligned} \langle v_J(t)v_I(0) \rangle &= \left(\int dx dy dz \int dk_x dk_y dk_z v_J \int dq_x dq_y dq_z \tilde{f}_1'(t) e^{i(q_x x + q_y y + q_z z)} \right) \langle v_I(0) \rangle \\ \langle v_J(t)v_I(0) \rangle &= \left(\int dx dy dz \int dk_x dk_y dk_z v_J \int dq_x dq_y dq_z \tilde{f}_1'(0) e^{-\frac{t}{\tau}} e^{i(q_x(x-v_x t) + q_y(y-v_y t) + q_z(z-v_z t))} \right) \\ &\quad \times \langle v_I(0) \rangle \\ \langle v_J(t)v_I(0) \rangle &= \left(\int dx dy dz \int dk_x dk_y dk_z v_J f_1'(x - v_x t, y - v_y t, z - v_z t, 0) \right) \langle v_I(0) \rangle e^{-\frac{t}{\tau}} \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

⁴ce qui n'est évidemment pas une généralité

On effectue le changement de variable qui s'impose

$$X = x - v_x t \quad (\text{C.35})$$

$$Y = y - v_y t \quad (\text{C.36})$$

$$Z = z - v_z t \quad (\text{C.37})$$

On obtient

$$\langle v_J(t)v_I(0) \rangle = \left(\int dX dY dZ \int dk_x dk_y dk_z v_J f'_1(X, Y, Z, 0) \right) \langle v_I(0) \rangle e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{C.38})$$

$$\langle v_J(t)v_I(0) \rangle = \langle v_J(0) \rangle \langle v_I(0) \rangle e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{C.39})$$

$$(\text{C.40})$$

La fonction d'intercorrélacion des vitesses calculée avec l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation et dans l'approximation de particules indépendantes, se comporte donc comme une exponentielle décroissante avec comme temps caractéristique τ .

Annexe D

Rugosité de surface et fonction d'autocorrélation de désordre.

Au chapitre (Chap. 3), section (Sec. 3.2) nous avons introduit un modèle de rugosité de surface qui nous a permis d'étudier les effets de la rugosité sur les propriétés de nanofils de silicium. Dans cette annexe nous donnons une description plus détaillée de ce modèle.

On a vu section (Sec. 3.2.1) que les variations de hauteur (δh) d'un plan rugueux ne sont pas totalement aléatoires mais sont en fait corrélées (jusqu'à un certain point). La longueur de corrélation (L_r) qui caractérise ce phénomène est un paramètre central du modèle que nous allons étudier. Les corrélations du désordre (ici de la rugosité) peuvent être décrite par la fonction d'autocorrélation du désordre ($f(\Delta x, \Delta y)$). Il a été montré expérimentalement que pour un plan rugueux, cette fonction d'autocorrélation prenait la forme d'une exponentielle décroissante.

$$f(\Delta x, \Delta y) = \langle \delta h(x, y) \delta h(x + \Delta x, y + \Delta y) \rangle \propto e^{-\beta \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}} \quad (\text{D.1})$$

Nous pouvons réécrire cette fonction en coordonnées polaires afin de faire apparaître clairement la symétrie circulaire.

$$f(\Delta r, \Delta \theta) = \langle \delta h(r, \theta) \delta h(r + \Delta r, \theta + \Delta \theta) \rangle \propto e^{-\beta \Delta r} \quad (\text{D.2})$$

En effet, on constate que l'exponentielle ne dépend en fait que de Δr . A la section (Sec. 3.2.2) nous donnions la forme des variations du rayon (δR) d'un nanofil rugueux en expliquant que l'on pouvait voir ces variations (δR) comme les variations (δh) d'un plan qu'on aurait replié sur lui même (Fig. 3.3). Il suffit pour cela de faire correspondre les coordonnées cartésiennes du plan (x, y) avec les coordonnées cylindrique du nanofil ($z, R\theta$). En effet si on considère un plan de dimension $X \times Y$ avec $X = L$ et $Y = 2\pi R$, on a les variables $x \in [0, L]$ et $y \in [0, 2\pi R]$ qui correspondent aux variables cylindrique d'un nanofil de longueur L et de rayon R ($z \in [0, L]$ et $\theta \in [0, 2\pi]$). Nous donnions donc pour un nanofil la forme suivante pour δR

$$\delta R(z, \theta) = \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} a_{nk} e^{i\frac{2\pi}{L}kz} e^{in\theta} \quad (\text{D.3})$$

$$a_{nk} = \frac{e^{i\varphi_{nk}}}{\left\{ 1 + \left[\left(\frac{2\pi}{L}k \right)^2 + \left(\frac{n}{R_0} \right)^2 \right] L_r^2 \right\}^{3/4}} \quad (\text{D.4})$$

L'objectif de cet annexe est de démontrer que cette forme pour δR correspond bien à une fonction d'autocorrélation de type $f(\Delta r) = e^{-\beta\Delta r}$. Pour cela nous allons tout d'abord calculer $\overline{\delta R^2}$, puis nous calculerons la fonction d'autocorrélation du désordre $f(\Delta z, \Delta\theta)$. Nous aurons par ailleurs besoin du calcul de la transformée de Fourier (TF) 2D de la fonction $f(x, y) = e^{-\beta\sqrt{x^2+y^2}}$.

D.1 Calcul de $\overline{\delta R^2}$

Nous commençons par le calcul de $\overline{\delta R^2}$. Nous avons posé

$$\delta R(z, \theta) = \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} a_{nk} e^{i\frac{2\pi}{L}kz} e^{in\theta} \quad (\text{D.5})$$

Nous ne nous préoccupons pas pour le moment de la forme des poids a_{nk} . Notons simplement qu'on souhaite que $\delta R(z, \theta)$ soit une fonction réelle et qu'il faut donc avoir la relation suivante

$$a_{-n-k} = a_{nk}^\dagger \quad (\text{D.6})$$

On a ensuite, pour une réalisation quelconque du désordre

$$\overline{\delta R} = \frac{1}{2\pi RL} \int_0^L dz \int_0^{2\pi} R d\theta \quad \delta R(z, \theta) = 0 \quad (\text{D.7})$$

où $\overline{\dots}$ représente la valeur moyenne sur l'espace réel¹.

De même on a

$$\overline{\delta R^2} = \frac{1}{2\pi RL} \int_0^L dz \int_0^{2\pi} R d\theta \quad \delta R^2(z, \theta) \quad (\text{D.8})$$

$$\text{avec } \delta R^2(z, \theta) = \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} a_{nk} a_{n'k'} e^{i\frac{2\pi}{L}(k+k')z} e^{i(n+n')\theta} \quad (\text{D.9})$$

¹Ne pas confondre avec $\langle \dots \rangle$ qui représente la valeur moyenne statistique sur les différentes réalisations du désordre.

Pour simplifier on peut réécrire le produit $a_{nk}a_{n'k'}$

$$A_{nn'kk'} = a_{nk}a_{n'k'} \quad (\text{D.10})$$

On a donc

$$\overline{\delta R^2} = \frac{1}{2\pi RL} \int_0^L dz \int_0^{2\pi} R d\theta \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} e^{i\frac{2\pi}{L}(k+k')z} e^{i(n+n')\theta} \quad (\text{D.11})$$

$$\overline{\delta R^2} = \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \int_0^L dz \int_0^{2\pi} d\theta e^{i\frac{2\pi}{L}(k+k')z} e^{i(n+n')\theta} \quad (\text{D.12})$$

On pose $\alpha = k + k'$ et $\beta = n + n'$ (α et β sont des entiers). On peut découper la double somme en quatre parties selon les valeurs α et β . On considère les quatre situations suivantes

- i) $\alpha \neq 0$ et $\beta \neq 0$
- ii) $\alpha = 0$ et $\beta \neq 0$
- iii) $\alpha \neq 0$ et $\beta = 0$
- iv) $\alpha = 0$ et $\beta = 0$

Nous allons montrer que seul iv) donne des contributions non nulles

- i) $\alpha \neq 0$ et $\beta \neq 0$

$$\overline{\delta R^2} = \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \int_0^L dz \int_0^{2\pi} d\theta e^{i\frac{2\pi}{L}\alpha z} e^{i\beta\theta}$$

$$\overline{\delta R^2} = \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \left[\frac{e^{i\frac{2\pi}{L}\alpha z}}{i\frac{2\pi\alpha}{L}} \right]_0^L \left[\frac{e^{i\beta\theta}}{i\beta} \right]_0^{2\pi}$$

$$\overline{\delta R^2} = \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \frac{-L}{2\pi\alpha\beta} (e^{i2\pi\alpha} - 1) (e^{i2\pi\beta} - 1)$$

$$\overline{\delta R^2} = \frac{-1}{(2\pi)^2} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \frac{1}{\alpha\beta} ((e^{i2\pi})^\alpha - 1) ((e^{i2\pi})^\beta - 1)$$

$$\overline{\delta R^2} = \frac{-1}{(2\pi)^2} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \frac{1}{\alpha\beta} (1^\alpha - 1) (1^\beta - 1)$$

α et β étant des entiers différents de 0 on a dans ce cas $\overline{\delta R^2} = 0$

– ii) $\alpha = 0$ et $\beta \neq 0$

$$\begin{aligned}\overline{\delta R^2} &= \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \int_0^L dz \int_0^{2\pi} d\theta e^{i\beta\theta} \\ \overline{\delta R^2} &= \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \frac{L}{i\beta} (e^{i2\pi\beta} - 1) \\ \overline{\delta R^2} &= \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \frac{1}{i\beta} (1^\beta - 1)\end{aligned}$$

β étant un entier différent de 0 on a dans ce cas $\overline{\delta R^2} = 0$

– iii) $\alpha \neq 0$ et $\beta = 0$

$$\begin{aligned}\overline{\delta R^2} &= \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \int_0^L dz \int_0^{2\pi} d\theta e^{i\frac{2\pi}{L}\alpha z} \\ \overline{\delta R^2} &= \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \frac{L}{i2\pi\alpha} (e^{i2\pi\alpha} - 1) 2\pi \\ \overline{\delta R^2} &= \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \frac{1}{i\alpha} (1^\alpha - 1)\end{aligned}$$

α étant un entier différent de 0 on a dans ce cas $\overline{\delta R^2} = 0$

– iv) $\alpha = 0$ et $\beta = 0$

$$\begin{aligned}\overline{\delta R^2} &= \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \int_0^L dz \int_0^{2\pi} d\theta 1 \\ \overline{\delta R^2} &= \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} 2\pi L \\ \overline{\delta R^2} &= \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} A_{nn'kk'} \\ \overline{\delta R^2} &= \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} a_{nk} a_{n'k'}\end{aligned}$$

(D.13)

puisque $\alpha = 0$ et $\beta = 0$ on a $k' = -k$ et $n' = -n$, ce qui donne

$$\begin{aligned}\overline{\delta R^2} &= \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} a_{nk} a_{-n-k} \\ \overline{\delta R^2} &= \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} a_{nk} a_{nk}^\dagger \\ \overline{\delta R^2} &= \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} |a_{nk}|^2\end{aligned}$$

On trouve donc que $\overline{\delta R^2}$ est égale à la somme des modules au carré des poids a_{nk} (hormis le couple d'harmoniques de rang 0).

Nous allons passer maintenant au calcul de la transformée de Fourier $2D$ d'une exponentielle décroissante.

D.2 Calcul de la TF de $e^{-\beta\sqrt{x^2+y^2}}$

Nous allons voir comment on calcule la transformée de Fourier $2D$ de la fonction $f(x, y) = e^{-\beta\sqrt{x^2+y^2}}$. Pour éviter des confusions plus loin avec la fonction d'autocorrélation du désordre $f(\Delta z, \Delta \theta)$ on appelle cette fonction $h(x, y) = e^{-\beta\sqrt{x^2+y^2}}$. Pour calculer sa transformée de Fourier on passe en coordonnées polaires ($x = r \cos(\theta)$ et $y = r \sin(\theta)$). On a donc

$$h(x, y) = e^{-\beta\sqrt{x^2+y^2}} = e^{-\beta r} = h(r, \theta) \quad (\text{D.14})$$

où β est un nombre réel positif ($\beta > 0$). On prend la définition suivante pour la transformée de Fourier

$$h(x, y) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \tilde{h}(u, v) e^{i(ux+vy)} = TF^{-1}[\tilde{h}(u, v)] \quad (\text{D.15})$$

$$\tilde{h}(u, v) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy h(x, y) e^{-i(ux+vy)} = TF[h(x, y)] \quad (\text{D.16})$$

On veut donc calculer $TF[\tilde{h}(x, y)]$

$$\tilde{h}(u, v) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy h(x, y) e^{-i(ux+vy)} \quad (\text{D.17})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = \int_0^{+\infty} dr \int_0^{2\pi} r d\theta h(r, \theta) e^{-i(kr \cos \theta \cos \theta' + kr \sin \theta \sin \theta')} \quad (\text{D.18})$$

Dans la dernière équation, on est passé en coordonnées polaires dans les deux espaces (réel et dual). On a donc posé $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$, $u = k \cos \theta'$ et $v = k \sin \theta'$. On poursuit le calcul

$$\tilde{h}(k, \theta') = \int_0^{+\infty} dr \int_0^{2\pi} d\theta r e^{-\beta r} e^{-ikr(\cos(\theta-\theta'))} \quad (\text{D.19})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} dr r e^{-r(\beta+ik \cos(\theta-\theta'))} \quad (\text{D.20})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} dr r e^{-r\mathbb{A}} \quad (\text{D.21})$$

Où on a posé $\mathbb{A} = \beta + ik \cos(\theta - \theta')$. On résoud ensuite l'intégrale sur r par intégration par parties.

$$\int_0^{+\infty} dr r e^{-r\mathbb{A}} = \left[\frac{-re^{-r\mathbb{A}}}{\mathbb{A}} \right]_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} dr \frac{e^{-r\mathbb{A}}}{\mathbb{A}} \quad (\text{D.22})$$

$$\int_0^{+\infty} dr r e^{-r\mathbb{A}} = 0 + \left[\frac{-e^{-r\mathbb{A}}}{\mathbb{A}^2} \right]_0^{+\infty} \quad (\text{D.23})$$

$$\int_0^{+\infty} dr r e^{-r\mathbb{A}} = \frac{1}{\mathbb{A}^2} \quad (\text{D.24})$$

On a donc

$$\tilde{h}(k, \theta') = \int_0^{2\pi} d\theta \frac{1}{(\beta + ik \cos(\theta - \theta'))^2} \quad (\text{D.25})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = \int_0^{2\pi} d\theta \frac{(\beta - ik \cos(\theta - \theta'))^2}{(\beta^2 + k^2 \cos^2(\theta - \theta'))^2} \quad (\text{D.26})$$

On pose le changement de variable $\alpha = \theta - \theta'$; $d\alpha = d\theta$

$$\tilde{h}(k, \theta') = \int_0^{2\pi} d\alpha \frac{(\beta - ik \cos \alpha)^2}{(\beta^2 + k^2 \cos^2 \alpha)^2} \quad (\text{D.27})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = \int_0^{2\pi} d\alpha \frac{\beta^2 - k^2 \cos^2 \alpha}{(\beta^2 + k^2 \cos^2 \alpha)^2} - \int_0^{2\pi} d\alpha \frac{2\beta ik \cos \alpha}{(\beta^2 + k^2 \cos^2 \alpha)^2} \quad (\text{D.28})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = \int_0^{2\pi} d\alpha \frac{\beta^2 - k^2 \cos^2 \alpha}{(\beta^2 + k^2 \cos^2 \alpha)^2} - 0 \quad (\text{D.29})$$

La deuxième partie de l'intégrale est nulle car il s'agit d'une intégrale d'un quotient d'une fonction impaire sur une fonction paire sur leur intervalle périodique $(\frac{\cos \alpha}{\cos^4 \alpha}, \frac{\cos \alpha}{\cos^2 \alpha}, \frac{\cos \alpha}{1})$.

$$\tilde{h}(k, \theta') = \int_0^{2\pi} d\alpha \frac{\beta^2 - k^2 \cos^2 \alpha}{(\beta^2 + k^2 \cos^2 \alpha)^2} \quad (\text{D.30})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = 2 \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} d\alpha \frac{\beta^2 - k^2 \cos^2 \alpha}{(\beta^2 + k^2 \cos^2 \alpha)^2} \quad (\text{D.31})$$

On a pu changer l'intégrale $\int_0^{2\pi} d\alpha$ en une intégrale $2 \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} d\alpha$ car il s'agit du quotient de deux fonctions paires sur leur intervalle périodique $(\frac{\cos^2 \alpha}{\cos^4 \alpha}, \frac{\cos^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}, \frac{\cos^2 \alpha}{1})$.

On pose maintenant le changement de variable $p = \tan \alpha$; $dp = (1 + \tan^2 \alpha)d\alpha = (1 + p^2)d\alpha$.

De plus on a par ce changement de variable $\cos^2 \alpha = \frac{1}{1+\tan^2 \alpha} = \frac{1}{1+p^2}$

On obtient donc

$$\tilde{h}(k, \theta') = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{1}{1+p^2} \frac{\beta^2 - \frac{k^2}{1+p^2}}{\left(\beta^2 + \frac{k^2}{1+p^2}\right)^2} \quad (\text{D.32})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{1}{1+p^2} \frac{\beta^2 - \frac{k^2}{1+p^2}}{\left(\frac{1}{1+p^2} (\beta^2(1+p^2) + k^2)\right)^2} \quad (\text{D.33})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{(1+p^2)^2}{(1+p^2)} \frac{\beta^2 - \frac{k^2}{1+p^2}}{(\beta^2(1+p^2) + k^2)^2} \quad (\text{D.34})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{(\beta^2(1+p^2) - k^2)}{(\beta^2(1+p^2) + k^2)^2} \quad (\text{D.35})$$

$$\tilde{h}(k, \theta') = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{\beta^2 \left((1+p^2) - \left(\frac{k}{\beta}\right)^2 \right)}{\beta^4 \left((1+p^2) + \left(\frac{k}{\beta}\right)^2 \right)^2} \quad (\text{D.36})$$

On pose pour plus de clarté $a = 1 - \left(\frac{k}{\beta}\right)^2$ et $b = 1 + \left(\frac{k}{\beta}\right)^2$. On a donc $a + b = 2$.

$$\tilde{h}(k, \theta') = \frac{2}{\beta^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{(p^2 + a)}{(p^2 + b)^2} \quad (\text{D.37})$$

On résout l'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{(p^2+a)}{(p^2+b)^2}$ à l'aide du théorème des résidus.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{(p^2 + a)}{(p^2 + b)^2} = 2i\pi \sum_{\text{pôle de } \mathcal{C}} \text{Res} \left(\frac{(p^2 + a)}{(p^2 + b)^2}; \text{pôle} \right) \quad (\text{D.38})$$

Il existe deux pôles pour p ($p_1 = +i\sqrt{b}$ et $p_2 = -i\sqrt{b}$), mais un seul est contenu dans l'intégrale sur le contour \mathcal{C} . On choisit² le pôle p_1 , qui est un pôle d'ordre $n = 2$, et on calcul le résidu.

²Quelque soit le choix du pôle on doit trouver le même résultat.

$$\text{Res} \left(\frac{(p^2 + a)}{(p^2 + b)^2}; p_1 \right) = \frac{1}{(n-1)!} \frac{\partial^{n-1}}{\partial p^{n-1}} \left[(p - p_1)^n \frac{(p^2 + a)}{(p^2 + b)^2} \right] \Big|_{p=p_1} \quad (\text{D.39})$$

$$\text{Res} \left(\frac{(p^2 + a)}{(p^2 + b)^2}; i\sqrt{b} \right) = \frac{\partial}{\partial p} \left[(p - i\sqrt{b})^2 \frac{(p^2 + a)}{(p^2 + b)^2} \right] \Big|_{p=i\sqrt{b}} \quad (\text{D.40})$$

$$= \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{(p - i\sqrt{b})^2 (p^2 + a)}{(p - i\sqrt{b})^2 (p + i\sqrt{b})^2} \right] \Big|_{p=i\sqrt{b}} \quad (\text{D.41})$$

$$= \left[\frac{2p}{(p + i\sqrt{b})^2} - \frac{2(p^2 + a)}{(p + i\sqrt{b})^3} \right] \Big|_{p=i\sqrt{b}} \quad (\text{D.42})$$

$$= \left[\frac{2p(p + i\sqrt{b}) - 2(p^2 + a)}{(p + i\sqrt{b})^3} \right] \Big|_{p=i\sqrt{b}} \quad (\text{D.43})$$

$$= \left[2 \frac{(ip\sqrt{b} - a)}{(p + i\sqrt{b})^3} \right] \Big|_{p=i\sqrt{b}} \quad (\text{D.44})$$

$$= -2 \frac{(b + a)}{(2i\sqrt{b})^3} \quad (\text{D.45})$$

$$= \frac{1}{4} \frac{(b + a)}{(ib^{3/2})} \quad (\text{D.46})$$

On a donc pour l'intégrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp \frac{(p^2 + a)}{(p^2 + b)^2} = 2i\pi \text{Res} \left(\frac{(p^2 + a)}{(p^2 + b)^2}; i\sqrt{b} \right) = \frac{\pi}{2} \frac{(b + a)}{b^{3/2}} \quad (\text{D.47})$$

On obtient donc pour $\tilde{h}(k, \theta')$

$$\tilde{h}(k, \theta') = \frac{2}{\beta^2} \frac{\pi}{2} \frac{(b + a)}{b^{3/2}} = \frac{\pi}{\beta^2} \frac{2}{b^{3/2}} = \frac{2\pi}{\beta^2} \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{k}{\beta} \right)^2 \right]^{3/2}} \quad (\text{D.48})$$

On peut maintenant repasser en coordonnées cartésiennes $\{k, \theta'\} \rightarrow \{u, v\}$ en utilisant le fait que $k = \sqrt{u^2 + v^2}$

$$\tilde{h}(u, v) = \frac{2\pi}{\beta^2} \frac{1}{\left[1 + \frac{u^2 + v^2}{\beta^2} \right]^{3/2}} \quad (\text{D.49})$$

On a donc la forme de $h(x, y)$ d'après l'équation (Eq. D.15)

$$h(x, y) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \frac{2\pi}{\beta^2} \frac{1}{\left[1 + \frac{u^2 + v^2}{\beta^2} \right]^{3/2}} e^{i(ux + vy)} \quad (\text{D.50})$$

$$h(x, y) = \frac{1}{2\pi\beta^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \frac{e^{i(ux + vy)}}{\left[1 + \frac{u^2 + v^2}{\beta^2} \right]^{3/2}} \quad (\text{D.51})$$

La démonstration est finie à ce stade, mais nous avons besoin dans la suite de cette annexe d'une forme légèrement différente. On pose $\beta = \frac{1}{L_r}$ et on écrit

$$h(x, R_0 y) = e^{-\frac{\sqrt{x^2 + R_0^2 y^2}}{L_r}} \quad (\text{D.52})$$

$$h(x, R_0 y) = \frac{L_r^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \frac{e^{i(ux + vR_0 y)}}{[1 + (u^2 + v^2)L_r^2]^{3/2}} \quad (\text{D.53})$$

On pose le changement de variable $v' = R_0 v$; $dv' = R_0 dv$

$$h(x, R_0 y) = \frac{L_r^2}{2\pi R_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv' \frac{e^{i(ux + v'y)}}{\left[1 + \left[u^2 + \left(\frac{v'}{R_0}\right)^2\right] L_r^2\right]^{3/2}} \quad (\text{D.54})$$

On peut finalement écrire

$$\frac{2\pi R_0}{L_r^2} h(x, R_0 y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \frac{e^{i(ux + vy)}}{\left[1 + \left[u^2 + \left(\frac{v}{R_0}\right)^2\right] L_r^2\right]^{3/2}} \quad (\text{D.55})$$

On définit pour finir la fonction $g(x, y)$ ainsi que sa transformée de Fourier $\tilde{g}(u, v)$

$$g(x, y) = \frac{R_0}{2\pi L_r^2} h(x, R_0 y) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \tilde{g}(u, v) e^{i(ux + vy)} \quad (\text{D.56})$$

$$\text{avec } \tilde{g}(u, v) = \frac{1}{\left[1 + \left[u^2 + \left(\frac{v}{R_0}\right)^2\right] L_r^2\right]^{3/2}} \quad (\text{D.57})$$

Ce résultat nous servira plus loin.

D.3 Calcul de la TF d'un peigne de Dirac

Nous aurons besoin également plus loin de la transformée de Fourier 2D d'un double peigne de Dirac. Nous faisons donc cet exercice ici.

On considère le double peigne de Dirac suivant

$$h(x, y) = \frac{L}{2\pi} \sum_{p, q} \delta(x + Lp) \delta(y + 2\pi q) \quad (\text{D.58})$$

La double somme sur p et q va de $-\infty$ à $+\infty$. On écrit la TF $[h(x, y)] = \tilde{h}(u, v)$

$$\tilde{h}(u, v) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy \frac{L}{2\pi} \sum_{p,q} \delta(x + Lp) \delta(y + 2\pi q) e^{-i(ux+vy)} \quad (\text{D.59})$$

$$\tilde{h}(u, v) = \sum_{p,q} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{-i(ux+vy)} \delta(x + Lp) \delta(y + 2\pi q) \quad (\text{D.60})$$

$$\tilde{h}(u, v) = \sum_{p,q} \frac{L}{2\pi} e^{iuLp} e^{iv2\pi q} \quad (\text{D.61})$$

On utilise ensuite la définition d'un peigne de Dirac

$$\sum_k \delta(u - kT) = \sum_k \frac{1}{T} e^{i\frac{2\pi uk}{T}} \quad (\text{D.62})$$

On peut réécrire (Eq. D.61) à l'aide de cette définition. On pose également $T_1 = \frac{2\pi}{L}$ et $T_2 = 1$ et on renomme au passage $\{p, q\}$ en $\{k, n\}$. On obtient

$$\tilde{h}(u, v) = \sum_{n,k} \frac{1}{T_1} e^{i\frac{2\pi uk}{T_1}} \frac{1}{T_2} e^{i\frac{2\pi vn}{T_2}} \quad (\text{D.63})$$

$$\tilde{h}(u, v) = \sum_{n,k} \delta(u - kT_1) \delta(v - nT_2) \quad (\text{D.64})$$

$$\tilde{h}(u, v) = \sum_{n,k} \delta(u - \frac{2\pi k}{L}) \delta(v - n) \quad (\text{D.65})$$

On peut donc écrire que

$$h(x, y) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \sum_{n,k} \delta(u - \frac{2\pi k}{L}) \delta(v - n) e^{i(ux+vy)} \quad (\text{D.66})$$

D.4 Calcul de la fonction d'autocorrélation $f(\Delta z, \Delta \theta)$

Nous venons d'obtenir dans les deux sections précédentes deux résultats importants pour le calcul de la fonction d'autocorrélation du désordre de rugosité de surface appliqué au nanofil. Nous repartons des équations (Eq. D.3 et Eq.D.4) qui donne la forme des variations de rayon ($\delta R(z, \theta)$) d'un nanofil rugueux. On écrit à partir de là, la fonction d'autocorrélation $f(\Delta z, \Delta \theta)$

$$f(\Delta z, \Delta \theta) = \langle \delta R(z, \theta) \delta R(z + \Delta z, \theta + \Delta \theta) \rangle \quad (\text{D.67})$$

où $\langle \dots \rangle$ dénote la moyenne sur un ensemble de réalisation du désordre.

$$f(\Delta z, \Delta\theta) = \left\langle \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} a_{nk} a_{n'k'} e^{i\frac{2\pi}{L}(k+k')z} e^{i(n+n')\theta} e^{i\frac{2\pi}{L}k'\Delta z} e^{in'\Delta\theta} \right\rangle$$

$$f(\Delta z, \Delta\theta) = \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \sum_{\substack{n',k' \\ \{n',k'\} \neq \{0,0\}}} \langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle e^{i\frac{2\pi}{L}(k+k')z} e^{i(n+n')\theta} e^{i\frac{2\pi}{L}k'\Delta z} e^{in'\Delta\theta} \quad (\text{D.68})$$

Il nous faut pour continuer calculer $\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle$. On sait pour cela que a_{nk} est un nombre complexe on peut donc écrire $a_{nk} = \alpha_{nk} + i\beta_{nk}$. On suppose que les quantités α_{nk} et β_{nk} sont indépendantes.

Il existe trois situations pour le calcul de $\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle$:

- i) a_{nk} et $a_{n'k'}$ sont totalement indépendant, c'est à dire $\{n', k'\} \neq \{\pm n, \pm k\}$
- ii) a_{nk} et $a_{n'k'}$ sont reliés par $\{n', k'\} = \{n, k\}$
- iii) a_{nk} et $a_{n'k'}$ sont reliés par $\{n', k'\} = \{-n, -k\}$

Nous allons traiter chacun de ces cas et montrer que seule la situation iii) apporte une contribution non nulle.

- i)

$$\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle = \langle a_{nk} \rangle \langle a_{n'k'} \rangle = 0 \times 0 = 0 \quad (\text{D.69})$$

- ii)

$$\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle = \langle a_{nk} a_{nk} \rangle \quad (\text{D.70})$$

$$\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle = \langle \alpha_{nk}^2 - \beta_{nk}^2 + 2i\alpha_{nk}\beta_{nk} \rangle \quad (\text{D.71})$$

$$\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle = \langle \alpha_{nk}^2 \rangle - \langle \beta_{nk}^2 \rangle + 2i\langle \alpha_{nk}\beta_{nk} \rangle \quad (\text{D.72})$$

$$\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle = (\langle \alpha_{nk}^2 \rangle - \langle \beta_{nk}^2 \rangle) + 2i\langle \alpha_{nk} \rangle \langle \beta_{nk} \rangle \quad (\text{D.73})$$

$$\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle = (0) + 2i0 \times 0 = 0 \quad (\text{D.74})$$

- iii)

$$\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle = \langle a_{nk} a_{-n-k} \rangle \quad (\text{D.75})$$

$$\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle = \langle a_{nk} a_{nk}^\dagger \rangle \quad (\text{D.76})$$

$$\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle = \langle |a_{nk}|^2 \rangle \quad (\text{D.77})$$

$$\langle a_{nk} a_{n'k'} \rangle = \langle \alpha_{nk}^2 \rangle + \langle \beta_{nk}^2 \rangle \neq 0 \quad (\text{D.78})$$

On obtient donc pour la fonction d'autocorrélation $f(\Delta z, \Delta\theta)$

$$f(\Delta z, \Delta\theta) = \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \langle |a_{nk}|^2 \rangle e^{-i\frac{2\pi}{L}k\Delta z} e^{-in\Delta\theta} \quad (\text{D.79})$$

$$f(\Delta z, \Delta\theta) = \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \langle |a_{nk}|^2 \rangle e^{i\frac{2\pi}{L}k\Delta z} e^{in\Delta\theta} \quad (\text{D.80})$$

où on a effectué dans la dernière équation le changement $\{n, k\} \rightarrow \{-n, -k\}$ ³.

On a défini (Eq. D.4) la forme des a_{nk} ce qui nous permet d'écrire

$$|a_{nk}|^2 = \frac{1}{\left\{1 + \left[\left(\frac{2\pi}{L} k \right)^2 + \left(\frac{n}{R_0} \right)^2 \right] L_r^2 \right\}^{3/2}} \quad (\text{D.81})$$

On injecte ce résultat dans l'équation (Eq. D.80) et on obtient

$$f(\Delta z, \Delta \theta) = \sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \frac{1}{\left\{1 + \left[\left(\frac{2\pi}{L} k \right)^2 + \left(\frac{n}{R_0} \right)^2 \right] L_r^2 \right\}^{3/2}} e^{i \frac{2\pi}{L} k \Delta z} e^{in \Delta \theta} \quad (\text{D.82})$$

On effectue le changement de variable suivant : $u = \frac{2\pi}{L} k$ et $v = n$, avec u et v des variables définies sur \mathbb{R} . Etant donné que k et n sont des entiers, les variables u et v ne peuvent prendre que certaines valeurs. On utilise alors les fonctions delta de Dirac ($\delta(u - \frac{2\pi}{L} k)$ et $\delta(v - n)$) pour sélectionner ces valeurs.

$$f(\Delta z, \Delta \theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \frac{1}{\left\{1 + \left[u^2 + \left(\frac{v}{R_0} \right)^2 \right] L_r^2 \right\}^{3/2}} e^{iu \Delta z} e^{iv \Delta \theta} \left(\sum_{\substack{n,k \\ \{n,k\} \neq \{0,0\}}} \delta\left(u - \frac{2\pi}{L} k\right) \delta(v - n) \right)$$

On pose

$$\tilde{g}(u, v) = \frac{1}{\left\{1 + \left[u^2 + \left(\frac{v}{R_0} \right)^2 \right] L_r^2 \right\}^{3/2}} \quad (\text{D.83})$$

et on pose également

$$\tilde{h}(u, v) = \sum_{n,k} \delta\left(u - \frac{2\pi}{L} k\right) \delta(v - n) \quad (\text{D.84})$$

On a donc

³ce qui ne change rien puisque la somme est symétrique, mais pour la suite on préfère avoir un signe positif dans ces deux exponentielles complexes.

$$f(\Delta z, \Delta\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \tilde{g}(u, v) \left(\tilde{h}(u, v) - \delta(u)\delta(v) \right) e^{iu\Delta z} e^{iv\Delta\theta} \quad (\text{D.85})$$

$$\begin{aligned} f(\Delta z, \Delta\theta) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \tilde{g}(u, v) \tilde{h}(u, v) e^{iu\Delta z} e^{iv\Delta\theta} \\ &\quad - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \tilde{g}(u, v) \delta(u)\delta(v) e^{iu\Delta z} e^{iv\Delta\theta} \end{aligned} \quad (\text{D.86})$$

$$f(\Delta z, \Delta\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \tilde{g}(u, v) \tilde{h}(u, v) e^{iu\Delta z} e^{iv\Delta\theta} - \tilde{g}(0, 0) \quad (\text{D.87})$$

$$f(\Delta z, \Delta\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \tilde{g}(u, v) \tilde{h}(u, v) e^{iu\Delta z} e^{iv\Delta\theta} - 1 \quad (\text{D.88})$$

On reconnaît dans la dernière équation le produit de deux transformée de Fourier, on va donc pouvoir utiliser la propriété de la transformée de Fourier d'un produit de convolution.

On a en effet la propriété suivante

$$TF[g(x, y) \otimes h(x, y)] = TF[g(x, y)] \times TF[h(x, y)] \quad (\text{D.89})$$

$$TF[g(x, y) \otimes h(x, y)] = \tilde{g}(u, v) \tilde{h}(u, v) \quad (\text{D.90})$$

$$g(x, y) \otimes h(x, y) = TF^{-1}[\tilde{g}(u, v) \tilde{h}(u, v)] \quad (\text{D.91})$$

$$(2\pi)^2 g(x, y) \otimes h(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} du dv \tilde{g}(u, v) \tilde{h}(u, v) e^{i(ux+vy)} \quad (\text{D.92})$$

On peut donc écrire

$$f(\Delta z, \Delta\theta) = (2\pi)^2 [g(\Delta z, \Delta\theta) \otimes h(\Delta z, \Delta\theta)] - 1 \quad (\text{D.93})$$

On utilise ensuite la définition du produit de convolution

$$g(x, y) \otimes h(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dt dt' g(t, t') h(x-t, y-t') \quad (\text{D.94})$$

De plus, nous avons vu aux section précédentes (Sec. D.2 et Sec. D.3) quelle était la forme de $g(x, y)$ (Eq. D.56) ainsi que celle de $h(x, y)$ (Eq. D.58). On peut donc écrire

$$f(\Delta z, \Delta \theta) = (2\pi)^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dt dt' g(t, t') h(\Delta z - t, \Delta \theta - t') \right] - 1 \quad (\text{D.95})$$

$$f(\Delta z, \Delta \theta) = (2\pi)^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dt dt' g(t, t') \left(\frac{L}{2\pi} \sum_{p,q} \delta(\Delta z + Lp - t) \delta(\Delta \theta + 2\pi q - t') \right) \right] - 1$$

$$f(\Delta z, \Delta \theta) = 2\pi L \left[\sum_{p,q} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dt dt' g(t, t') \delta(\Delta z + Lp - t) \delta(\Delta \theta + 2\pi q - t') \right] - 1$$

$$f(\Delta z, \Delta \theta) = 2\pi L \left[\sum_{p,q} g(\Delta z + Lp, \Delta \theta + 2\pi q) \right] - 1$$

$$f(\Delta z, \Delta \theta) = 2\pi L \left[\sum_{p,q} \frac{R_0}{2\pi L_r^2} e^{-\frac{\sqrt{(\Delta z + Lp)^2 + R_0^2 (\Delta \theta + 2\pi q)^2}}{L_r}} \right] - 1 \quad (\text{D.96})$$

$$f(\Delta z, \Delta \theta) = \frac{R_0 L}{L_r^2} \left[\sum_{p,q} e^{-\frac{\sqrt{(\Delta z + Lp)^2 + R_0^2 (\Delta \theta + 2\pi q)^2}}{L_r}} \right] - 1 \quad (\text{D.97})$$

Résumé

Ce travail de théorie et simulation est consacré à l'étude des propriétés électroniques et des propriétés de transport mésoscopique de nanostructures. Nous utilisons une méthode numérique efficace qui permet le calcul de la conductivité de Kubo-Greenwood dans un formalisme de liaisons fortes. Cette approche offre la possibilité d'étudier avec précision des systèmes de plusieurs millions d'atomes et donc de comprendre les mécanismes de transport mis en œuvre dans les systèmes désordonnés et de faible dimensionalité. Après une brève description des deux nano-objets auxquels nous nous sommes intéressés, les nanofils de silicium $1D$ et les plans de graphène $2D$, et après un chapitre détaillant la méthodologie numérique et les concepts liés à l'approche de Kubo-Greenwood en espace réel, nous étudions l'impact de la rugosité de surface sur le transport électronique dans les nanofils de silicium. Nous montrons que les performances en terme de transport peuvent être directement reliées à la structure électronique sous-jacente. Nous montrons également qu'en fonction de leur orientation cristallographique, de grandes différences apparaissent dans la structure électronique des nanofils de silicium, ce qui conditionne par la suite les propriétés de transport. Puis nous regardons le cas du dopage des nanofils de silicium et nous discutons des effets d'écrantage électronique. Pour finir, le dernier chapitre est consacré à l'impact du désordre d'Anderson et à l'influence des dopants sur le transport dans les plans de graphène. Nous montrons notamment que l'introduction de dopants brise la symétrie électron-trou initialement présente dans les plans de graphène.

Abstract

This simulation and theoretical work is dedicated to the study of the electronic and mesoscopic transport properties of nanostructures. We use an efficient numerical method which allows us to compute the Kubo-Greenwood conductivity from a tight binding framework. This approach offers us the possibility to precisely study systems of several millions of atoms and thus to understand the transport mechanisms involved in low dimensionality disordered systems. After a brief description of the two nano-objects which we have been interested in, the $1D$ silicon nanowires and the $2D$ graphene planes, and after a chapter describing the numerical methodology and the concepts related to the Kubo-Greenwood approach in real space, we study the impact of surface roughness on the electronic transport in silicon nanowires. We show that the transport performances of the material can be directly linked to the actual underlying electronic structure. We also show that as a function of their crystallographic orientation, great differences appear in the silicon nanowires electronic structure, which further condition the transport properties. Then we look at the case of doping the silicon nanowires and we discuss about the electronic screening effects. Finally, the last chapter is devoted to the impact of Anderson disorder and to the influence of dopants on transport in graphene planes. We notably show that the introduction of dopants can break the initial electron-hole symmetry which takes place in ideal graphene planes.