



HAL
open science

Modélisation de solides à nanocristaux de silicium

Hadrien Lepage

► **To cite this version:**

Hadrien Lepage. Modélisation de solides à nanocristaux de silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : . tel-00753248v1

HAL Id: tel-00753248

<https://theses.hal.science/tel-00753248v1>

Submitted on 19 Nov 2012 (v1), last revised 19 Sep 2013 (v2)

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.

Année 2012

Thèse

Modélisation de solides à nanocristaux de silicium

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

École doctorale : Électronique, Électrotechnique, Automatique

Par
Hadrien Lepage
(Ingénieur INPG)

Soutenue le 22 octobre 2012 devant la Commission d'examen

Jury :

	R. CLERC	Professeur (Lab. Hubert Curien)
Rapporteur	P. DOLLFUS	Directeur de recherche (CNRS)(IEF)
	F. GOURBILLEAU	Directeur de recherche (CNRS)(CIMAP)
Directeur	A. KAMINSKI-CACHOPO	Professeur (INPG)(IMEP-LAHC)
Encadrant	G. LE CARVAL	Ingénieur de recherche (CEA)(LETI)
Président	M. LEMITI	Professeur (INSA de Lyon)(INL)
Rapporteur	D. MUNTEANU	Directeur de recherche (CNRS)(IM2NP)
	P. REISS	Chercheur (CEA)(LEMOH)

Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Électronique des Technologies de l'Information (LETI) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA)

ECOLE DOCTORALES

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au CEA-Grenoble dans le Laboratoire de Simulation et de Modélisation (LSM) du Laboratoire d'Electronique et de Technologies de l'Information (LETI). Je tiens à remercier tout d'abord Jean-Charles Barbé, directeur du LSM, et Gilles le Carval pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire durant ces trois années de thèse et pour m'avoir fait confiance pour mener ce travail. Je remercie également Alain Poncet et Anne Kaminski-Cachopo pour avoir successivement dirigé cette thèse et m'avoir accueilli au sein de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) où Georges Brémond, Béchir Rezgui, Abel Sibai et Naoual Zerrari m'ont formé à différentes techniques expérimentales. Merci aussi à Estelle Brague pour son aide précieuse et terriblement efficace concernant tous les aspects administratifs du laboratoire.

Je remercie vivement Raphaël Clerc, Philippe Dollfus, Fabrice Gourbilleau, Mustapha Lemiti, Daniela Munteanu et Peter Reiss pour leur participation à mon jury de thèse. J'ai beaucoup apprécié le regard qu'ils ont porté sur mes travaux et les remercie pour leurs questions pertinentes et leurs encouragements. J'en profite pour remercier tout particulièrement Raphaël Clerc qui, depuis mes études en école d'ingénieur jusqu'à la fin de ma thèse, m'a promulgué de précieux conseils et m'a apporté son soutien.

Les échantillons présentés et utilisés dans cette thèse ont été réalisés par Kavita Surana avec le concours, entre autres, d'Yves Morand, Pierre Mur, Jean-Marc Pedini et Philippe Thony que je remercie.

Ces années n'auraient pas été les mêmes sans l'humour des doctorants et post-doctorants qui peuplent les laboratoires : Julien Dura avec qui j'ai véritablement partagé ces trois années de thèse, Raphaël Lachaume qui m'a accueilli dans son bureau, Emmanuelle Sarazin, Benoit Sklénard, Sébastien Guarnay, Mireille Lontsi Fomena, Pierre Dorion, Nicolas Pons, Jean Coignus, Laurent Brunet, Sylvain Baudot, Eddie Tirano, Alexandre Subirats, Pierre Leroux, Assawer Soussou, Hélène Bourvon, Jean-Marie Lebrun, Gilles Poulain... Qu'ils trouvent ici tous mes vœux de réussite pour la suite.

Un immense merci à François Triozon qui n'a pas ménagé sa peine pour me venir en aide à chaque instant critique de ma thèse. Un grand merci également à Sébastien Martini pour ses conseils au début de ma thèse en tant que doctorant puis à la fin en tant que permanent et à Pierrette Rivallin pour son soutien morale dans les moments difficiles. Merci aussi à Philippe Blaise pour les discussions passionnées que nous avons eu. Et merci à tous les collègues : Sylvain Barraud, Olga Cueto, François de Crécy, Hélène Jacquinot, Marie-Anne Jaud, Patrick Martin, Marina Reyboz, Anne-Sophie Royer et Pascal Scheiblin pour nos nombreux déjeuners passés ensemble à parler de tout et de rien dans la bonne humeur. J'en profite pour

m'excuser d'avoir parfois fait durer le plaisir !

Pour finir, je veux remercier Łukasz Borowik avec qui j'ai eu le plaisir de travailler ainsi que ses collègues Nicolas Chevalier, Denis Mariolle, François Bertin et Olivier Renault qui nous ont permis cette collaboration. Je remercie aussi Patrick Grosgeorges, Denis Blachier, Jacques Cluzel, Philippe Grosse et Nicolas Picard pour leur aide sur différents outils expérimentaux du LETI.

Enfin je remercie tous mes amis Grenoblois d'origine et d'adoption avec qui j'ai partagé tant de bons moments avant et pendant cette thèse.

Table des matières

0	Introduction Générale	1
	Contexte de la thèse	1
	Qu'est ce qu'un nanocrystal et un solide à nanocristaux?	4
	Les méthodes de synthèse des nanocristaux	5
	Les applications potentielles des nanocristaux	7
	Les nanocristaux pour les cellules photovoltaïques	8
	Contenu de cette thèse	12
I	Propriétés d'un nanocrystal	15
1	Structure électronique	17
	1.1 Introduction et approximations	18
	1.2 Les approches mono-électroniques	19
	1.3 Calcul en théorie k.p	22
	1.3.1 Introduction	22
	1.3.2 Électrons	25
	1.3.3 Trous	28
2	Électrostatique	37
	2.1 Constantes diélectriques	38
	2.2 Self-énergie	38
	2.3 Répulsion coulombienne	41
	2.4 Spectre d'addition et blocage de coulomb	42
	2.5 Attraction électron-trou	44
3	Propriétés optiques	47
	3.1 Transition directe et assistée par les phonons	48
	3.2 Absorption et taux de génération	52
	3.3 Recombinaison radiative et non-radiative	59
II	Transport électronique dans les solides à nanocristaux	63
4	Les régimes de transport électronique	65
	4.1 Le transport électronique dans le silicium massif	66
	4.2 Transport dans les solides à nanocristaux : fort couplage électronique	69
	4.3 Transport dans les solides à nanocristaux : faible couplage électronique	75
	4.3.1 Le hopping	77
	4.3.2 La percolation	82

5	Transport en régime de faible couplage électronique	87
5.1	Couplage électronique faible : fréquence de transition tunnel	88
5.2	Elargissement par couplage électron-phonon	96
5.3	Traitement de l'électrostatique	107
6	Résolution numérique de l'équation du transport	115
6.1	Les différentes méthodes de résolution	116
6.2	L'algorithme Monte-Carlo Cinétique accéléré	117
6.3	Résultats de simulation	124
6.4	Modèle de mobilité analytique	132
	Conclusion	139
III	Annexes	143
A	Caractérisation XPS et KFM de la durée de vie des porteurs	145
B	Modélisation Monte-Carlo de la diffusion de la lumière dans un solide à nanocristaux	151
C	Phonons	157
C.1	Introduction	157
C.2	L'oscillateur harmonique 1D	157
C.3	Vibrations des atomes : phonons	160
C.4	Coordonnées normales	161
C.5	Quantification des phonons	163
C.6	Interaction électron-phonon	163
D	Logigramme du code MACAO	167
	Bibliographie	169
	Liste des publications	191

Introduction Générale

Sommaire

Contexte de la thèse	1
Qu'est ce qu'un nanocristal et un solide à nanocristaux ?	4
Les méthodes de synthèse des nanocristaux	5
Les applications potentielles des nanocristaux	7
Les nanocristaux pour les cellules photovoltaïques	8
Contenu de cette thèse	12

Contexte de la thèse

La réduction des émissions de gaz à effet de serre devient cruciale pour lutter contre le réchauffement climatique qui, selon le groupe d'Experts Intergouvernementaux sur l'Évolution du Climat (GIEC), ne fait plus de doute. La pression sur les prix et l'approvisionnement en ressources naturelles comme le pétrole ou l'uranium ne cesse de croître pour des raisons économiques, géologiques et géopolitiques. Ces considérations ont poussé les gouvernements du monde entier à investir massivement dans les énergies dites renouvelables¹ (solaires photovoltaïque et thermique, éolien, hydraulique, géothermique...) qui souffrent d'un défaut de compétitivité.

Parmi les sources d'énergie renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque est notamment plus chère à produire que l'énergie nucléaire, mais le gisement est considérable, les pouvoirs publics ont donc mis en place des programmes de rachat de l'électricité photovoltaïque à des prix avantageux susceptibles d'inciter les personnes physiques et morales à investir dans une centrale. Parallèlement, les organismes de recherche ont orienté leurs moyens vers la quête de solutions innovantes pour réduire les coûts de fabrication, augmenter les rendements (voir les figures 1 et 2) ou la durée de vie des cellules photovoltaïques car ce sont les trois leviers pour faire baisser leur prix au kWh (kilowatt-heure). C'est dans ce contexte que se situe cette thèse.

Au cours de cette thèse, c'est à dire en trois ans à peine, le prix des modules, qui représente la moitié environ du prix d'un système photovoltaïque [Nozik 2012], a

1. www.pewenvironment.org/news-room/press-releases/pew-report-global-clean-energy-investment-a-record-263-billion-in-2011-85899381067

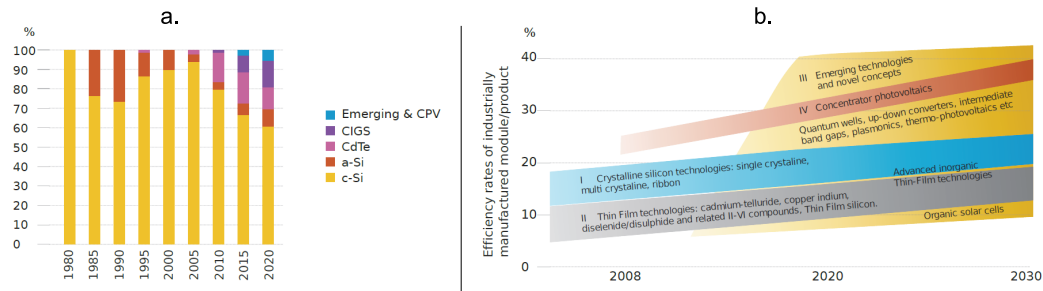


FIGURE 1 – a. Évolution passée et prévision des parts de marché pour les différentes technologies de cellules photovoltaïques. Source : The European Photovoltaic Industry Association (EPIA) “Solar generation 6 - solar photovoltaic electricity empowering the world”, (2011). b. Évolution passée et prévision du rendement des différentes générations de cellules photovoltaïques. Source : International Energy Agency (IEA). “Technology Roadmap - Solar Photovoltaic Energy”, (2010).

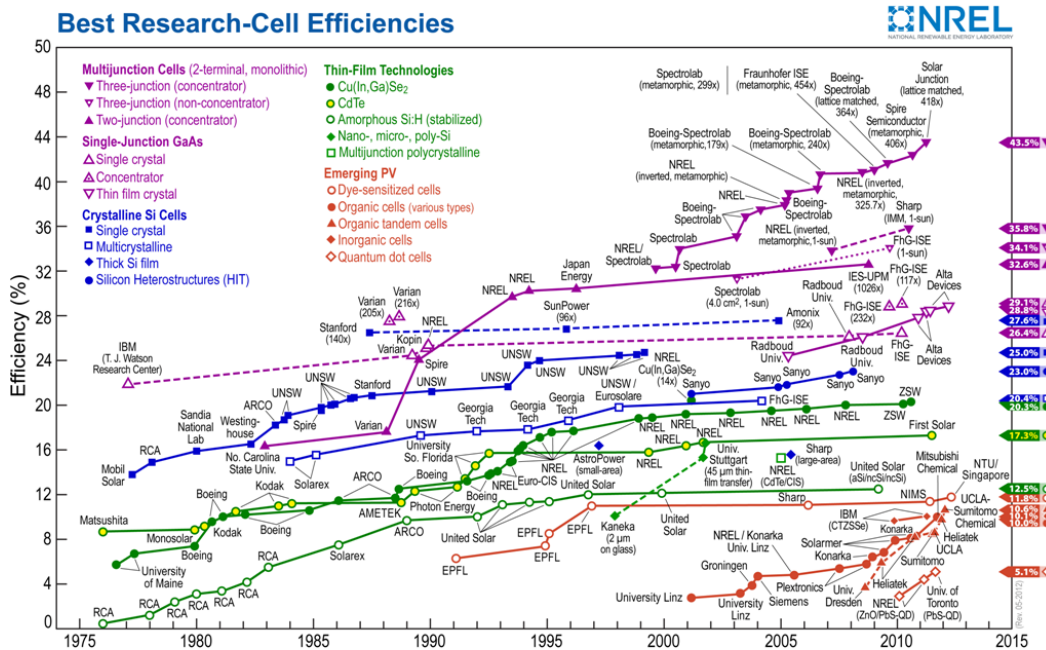


FIGURE 2 – Évolution du rendement des meilleures cellules photovoltaïques pour les différentes technologies existantes. Source : National Renewable Energy Laboratory (NREL).

considérablement chuté (voir la figure 3) grâce aux économies d'échelles, à la montée en puissance d'une filière silicium spécifique au photovoltaïque, à un transfert de la production dans les pays à faible coût de main d'œuvre et à de nombreuses

innovations technologiques. Désormais le photovoltaïque est en passe d'atteindre la parité réseau, c'est à dire de devenir compétitif, avec des subventions qui se sont considérablement réduites. L'industrie photovoltaïque est aussi devenue une industrie à forte intensité capitaliste dans laquelle seuls les plus importants peuvent soutenir les investissements nécessaires.

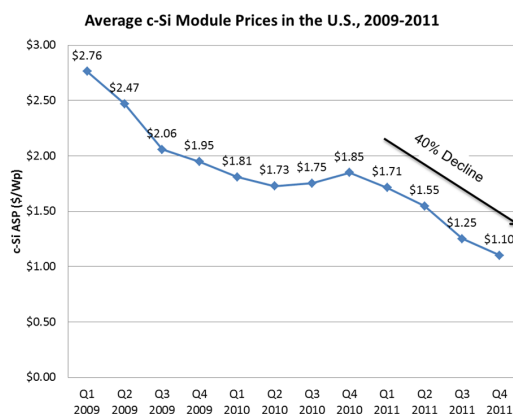


FIGURE 3 – Évolution du prix des cellules photovoltaïques en silicium cristallin au cours de cette thèse aux États-Unis. Source : GTM Research.

Dans ce contexte, les nanocristaux semi-conducteurs présentent une innovation de rupture à même de trouver sa place sur un marché de mieux en mieux structuré. En effet, les nanocristaux ont un seuil d'absorption qui change en fonction de leur taille. Empilés pour former des solides à nanocristaux, il devient possible de fabriquer de nouveaux matériaux fonctionnels aux propriétés ajustables. Par ailleurs, le silicium est à la fois un matériau largement abondant dans la croûte terrestre et bon marché (pour une étude sur la disponibilité et le coût des matériaux voir [Wadia 2009]). C'est aussi le matériau de prédilection en micro-électronique comme en photovoltaïque (voir la figure 1). Il est donc envisageable de réaliser des cellules photovoltaïques dont les couches absorbantes seraient un empilement dense de nanocristaux, par exemple des nanocristaux de silicium de différentes tailles pour absorber successivement toutes les longueurs d'onde du spectre solaire [Conibeer 2006] et ainsi éviter les pertes par thermalisation. Cependant deux problématiques majeures persistent, la première concerne la fabrication du matériau lui-même, la seconde concerne la description des phénomènes physiques à l'œuvre dans un matériau de ce type. Le tableau suivant résume les défis à relever pour aboutir le plus sûrement à des cellules photovoltaïques à nanocristaux d'après [Kramer 2011] :

défis pour les cellules photovoltaïques à nanocristaux
difficulté pour doper
faible mobilité des charges
haute densité de défauts de surface
compréhension incomplète des mécanismes de transport et de recombinaison
compréhension incomplète du comportement du matériau suivant les conditions de synthèse

Décrire les phénomènes à l'œuvre dans les solides à nanocristaux et en particulier le transport électronique, comme surligné en rouge dans le tableau précédent, est l'enjeu de cette thèse. Il est en effet indispensable de comprendre le comportement d'un matériau non seulement pour en déterminer la pertinence en vue d'une application donnée mais aussi pour planifier et interpréter les caractérisations physico-chimiques nécessaires à l'élaboration du matériau.

Qu'est ce qu'un nanocristal et un solide à nanocristaux ?

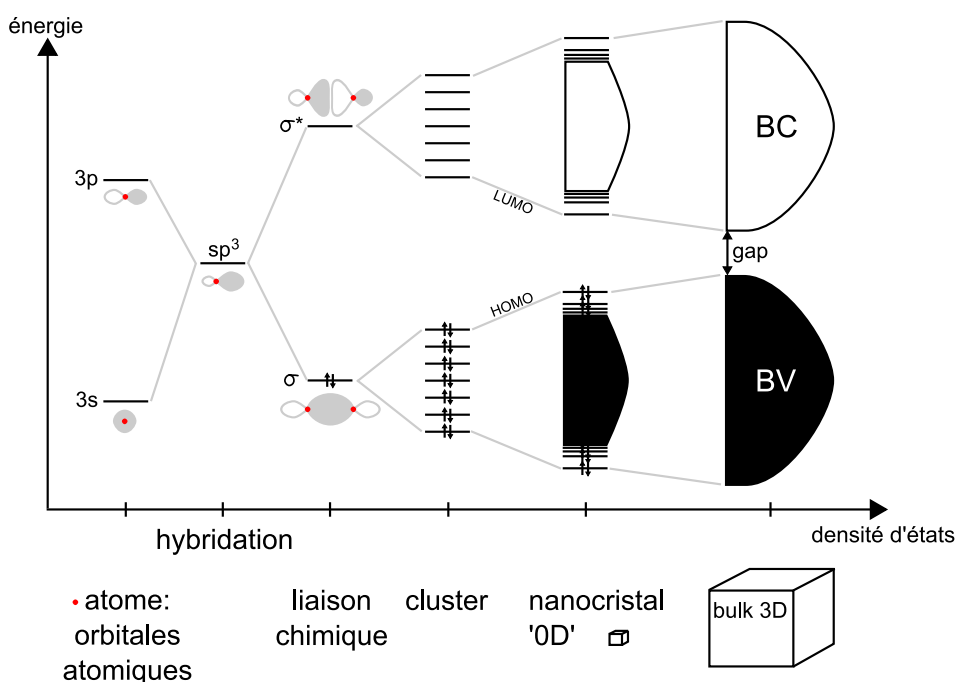


FIGURE 4 – Évolution de la structure électronique d'un atome jusqu'au solide massif en passant par un nanocristal, inspiré de [Bawendi 1990].

Pour la petite histoire, les nanocristaux ont émergé dans la littérature scientifique avec les travaux expérimentaux et théoriques de Ekimov [Ekimov 1981], Henglein [Henglein 1982], Efros [Efros 1982] et Brus [Brus 1983] au début des années 80. Une dizaine d'années plus tard les travaux en synthèse organo-métallique de Murray ont permis d'obtenir des nanocristaux de CdSe avec une faible dispersion

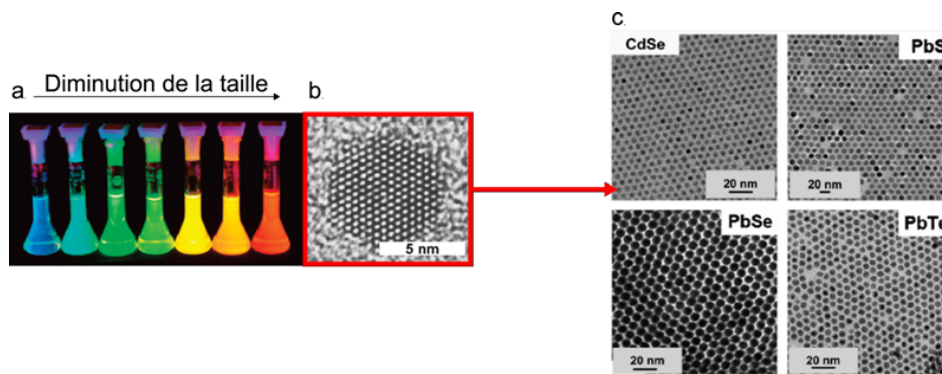


FIGURE 5 – a. Luminescence de nanocristaux de différentes tailles éclairés par une lumière ultra-violette [Talapin 2010]. b. Image obtenue par microscopie électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy, TEM) d'un nanocristal de CdSe [Alivisatos 1996]. c. Image TEM de solides à nanocristaux [Talapin 2010].

en taille [Murray 1993] pour en faire des solides à nanocristaux [Murray 1995].

En fait, un nanocristal est un matériau cristallin dont les dimensions caractéristiques sont nanométriques dans les trois directions de l'espace. On parle plus génériquement de boîte quantique auquel cas le matériau peut être amorphe ou encore métallique. La forme de ces matériaux leur confère des propriétés physiques et chimiques tout à fait particulières qui suscitent un vif intérêt en science comme en technologie. En particulier, les nanocristaux ont des propriétés intermédiaires entre une molécule et un solide (voir la figure 4), on les appelle aussi parfois atomes artificiels. On peut les empiler comme les atomes d'un réseau cristallin (voir la figure 5) pour obtenir ce qu'on peut appeler des solides artificiels [Vanmaekelbergh 2011].

Les méthodes de synthèse des nanocristaux

Il existe de nombreuses méthodes, toutes qualifiables de "bottom-up", pour réaliser des nanocristaux, parmi lesquelles :

- Synthèse en phase vapeur : dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition). Par exemple, une couche d'oxyde sous-stœchiométrique SiO_x avec $x < 2$ est déposée puis recuite à haute température ($>1000^\circ\text{C}$) pour faire nucléer, par diffusion, des nanocristaux [Zacharias 2002] (voir la figure 6).
- Synthèse en phase solide : épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy, MBE). Les couches atomiques sont déposées et adsorbées une à une. Si le paramètre de maille du matériau déposé est différent de celui du substrat, la relaxation de la contrainte peut donner naissance à des nanostructures 3D en forme de pyramide [Stangl 2004] (voir la figure 7).

- Synthèse en phase liquide (colloïdale) [Reiss 2009, de Mello Donega 2011, Carbone 2010]. Il s'agit d'une synthèse chimique. Des précurseurs organométalliques sont mélangés dans un solvant contenant des ligands. Les précurseurs donnent lieu à la nucléation puis à la croissance des nanocristaux. Les ligands saturent la surface et évitent l'agrégation des nanocristaux (voir la figure 8). La majorité des travaux sur les nanocristaux produits suivant cette méthode concernent des matériaux binaires (semiconducteur III-V ou II-VI). En ce qui concerne le silicium qui est un semiconducteur IV-IV, ce type de synthèse est moins aisée [Holmes 2001].

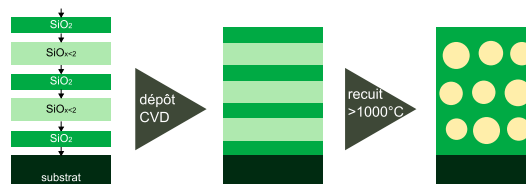


FIGURE 6 – Schéma représentant la formation de nanocristaux de silicium en déposant d'abord une alternance de couches de SiO_2 et de couches enrichies en silicium $\text{SiO}_{x < 2}$ puis en faisant un recuit à haute température qui permet la nucléation et la croissance des nanocristaux dont la taille correspond à l'épaisseur des couches enrichies en silicium.

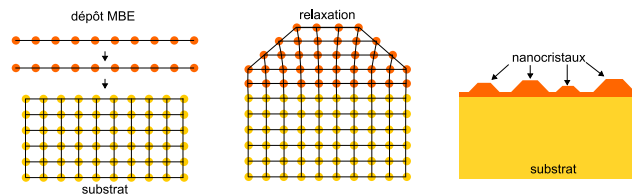


FIGURE 7 – Schéma représentant la formation de nanocristaux dans le mode de croissance Stranski-Krastanov.

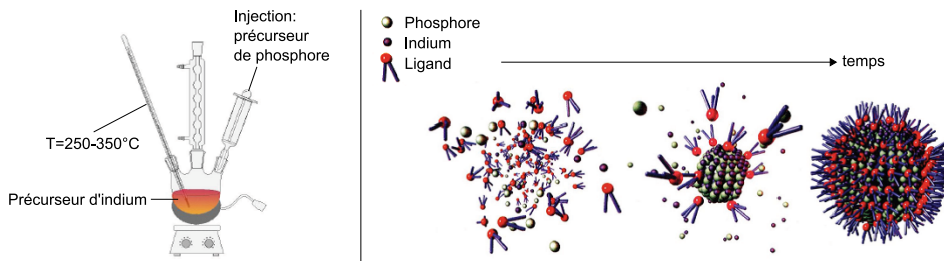


FIGURE 8 – Schéma représentant la méthode de synthèse chimique d'un nanocristal d'InP ("hot-injection" method), Tiré de P. Reiss, Herodot School 2011.

Les applications potentielles des nanocristaux

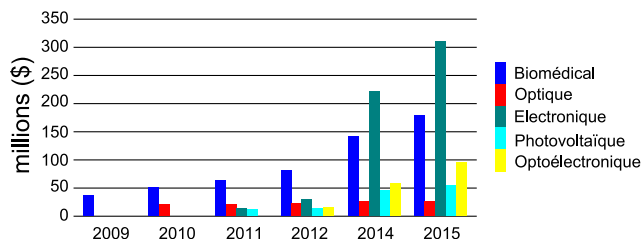


FIGURE 9 – Prévion en terme de chiffre d'affaires pour le marché des nanocristaux par secteur applicatif. Source : BCC Research.

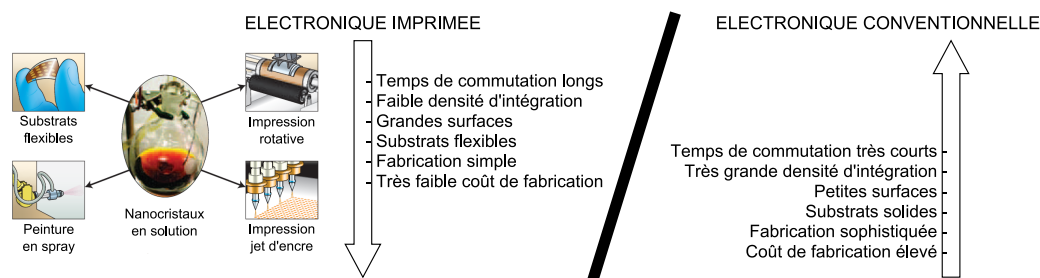


FIGURE 10 – Différences majeures entre le secteur de l'électronique imprimée (auquel appartient la plupart des dispositifs à nanocristaux) et le secteur de l'électronique conventionnelle. Images extraites de [Sargent 2012].

Les nanocristaux ont des propriétés physico-chimiques qui vont changer en fonction du ou des matériaux employés, de leur taille et de leur forme. Le nanocristal constitue une brique élémentaire ou, comme nous l'avons déjà dit, un atome artificiel qui permet de construire des molécules ou des solides artificiels aux propriétés choisies. Les applications potentielles des nanocristaux sont nombreuses [Talapin 2010] et le secteur est en pleine croissance (voir la figure 9) :

- Cellules photovoltaïques : pour profiter des propriétés optiques des nanocristaux tout en maintenant des coûts de fabrication faibles équivalents à ceux des cellules organiques (voir la figure 10)
- Transistors à effet de champ (Field Effect Transistors, FET) : pour l'électronique imprimée à bas coût sur substrat flexible ou les transistors à un électron (Single Electron Transistor, SET)
- Mémoires non volatiles : pour augmenter la densité d'intégration des points mémoires et leur endurance ou pour l'électronique imprimée
- Matériaux thermoélectriques : pour la réfrigération et la récupération d'énergie car la densité d'états électroniques discrète des nanocristaux peut offrir de meilleurs performances que les matériaux massifs

- Diodes électroluminescentes (Light Emitting Diodes, LED) pour l'éclairage et les écrans avec un meilleur contrôle du spectre d'émission, une lumière plus chaleureuse pour l'éclairage ou des couleurs plus vives pour les écrans
- Photo-détecteurs : notamment dans l'infrarouge pour le secteur des télécommunications, de l'imagerie médicale, de la vision de nuit, de la spectroscopie... afin d'améliorer le rapport efficacité/coût
- Lasers : pour la nature discrète des états électroniques qui rend les raies d'émission plus fines [Klimov 2000]
- Marqueurs pour l'imagerie médicale : en particulier pour remplacer les marqueurs moléculaires actuels faiblement luminescents et peu stables et pour aller vers l'infrarouge où le sang est transparent [Bruchez 1998] [Salata 2004]
- Calculateurs quantiques [Loss 1998]

Les nanocristaux pour les cellules photovoltaïques

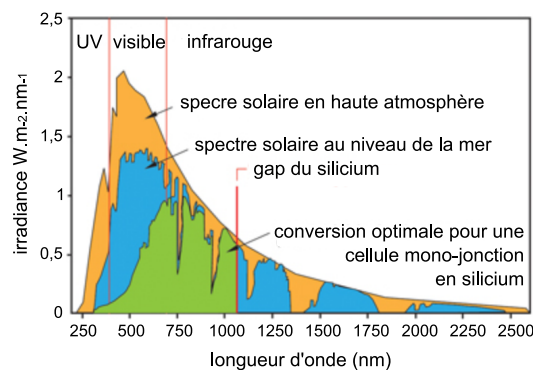


FIGURE 11 – Spectre solaire.

Les cellules photovoltaïques sont des composants qui, sous illumination, convertissent l'énergie des photons absorbés en énergie électrique (voir la figure 11). Les photons sont absorbés dans une couche semi-conductrice en générant une paire électron-trou. Cette paire doit se séparer et chaque porteur doit atteindre les électrodes pour fournir un courant électrique. Comme point de départ, rappelons qu'en terme de performances, la qualité d'une cellule est définie par son rendement photovoltaïque η :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} \quad (1)$$

où P_{\max} est l'énergie fournie et P_{in} est l'énergie lumineuse reçue. Nous allons résumer ce qui détermine le rendement d'une cellule photovoltaïque afin de mieux comprendre ce qu'il faut être capable d'estimer. Par commodité nous prendrons

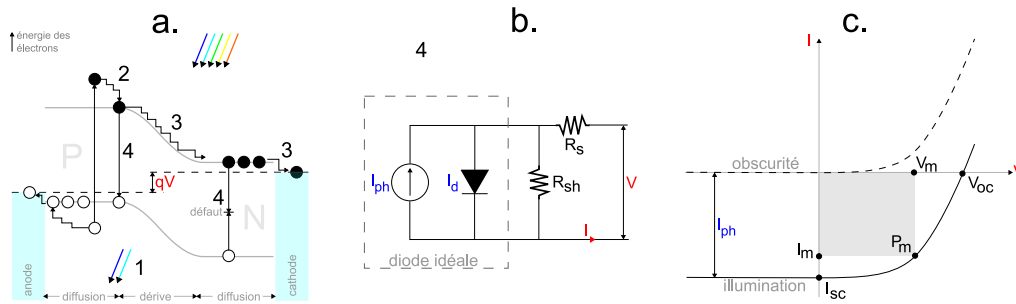


FIGURE 12 – a. fonctionnement d’une jonction PN photovoltaïque et mécanismes de perte listés dans le texte, inspiré de [Conibeer 2006]. b. Schéma électrique équivalent d’une cellule photovoltaïque. c. Caractéristique I-V d’une cellule photovoltaïque, le point P_m correspond au point de fonctionnement optimal de la cellule.

l’exemple d’une cellule de première génération, c’est à dire une diode PN en silicium mono ou multi-cristallin (voir la figure 12). Malgré tout, la discussion qui suit est généralisable à tout type de cellule photovoltaïque.

Les cellules de première génération mono-jonction ont un rendement idéal maximum de 33% en raison notamment de deux mécanismes de pertes qui fixent la limite de Shockley-Queisser [Shockley 1961] :

- La non absorption des photons d’énergie inférieure au gap $\lambda_{\text{absorbée}}(\text{nm}) \leq 1240/E_{\text{gap}}(\text{eV})$ (noté (1) sur la figure 12 a.)
- La thermalisation des porteurs issus de l’absorption de photons d’énergie supérieure au gap (noté (2) sur la figure 12 a.)

La thermalisation des porteurs signifie qu’une partie de l’énergie du photon absorbé est perdue en chaleur, l’énergie restante correspondant à la bande interdite du matériau absorbeur. Ainsi il existe, vis-à-vis du spectre solaire, un gap optimal pour une cellule mono-jonction autour de 1,1 eV (la limite thermodynamique étant de 93%). Il existe aussi d’autres mécanismes de perte :

- Les pertes résistives comme la résistivité de la cellule en volume, la résistivité au niveau des contacts (noté (3) sur la figure 12 a.) et la résistivité au niveau de la métallisation (modélisées par la résistance R_s sur la figure 12 b.) ou encore les fuites sur les bords de la cellule (modélisées par la résistance R_{sh} sur la figure 12 b.)
- Les pertes par recombinaisons des paires électron-trou, quels soient radiatives ou assisté par des défauts (noté (4) sur la figure 12)
- Les pertes optiques, en particulier la réflexion au niveau de la surface
- La tension de la jonction qui ne peut excéder E_{gap}/q

Ces mécanismes de perte ont un impact sur le fonctionnement d’une cellule qui peut être modélisé par un circuit électrique équivalent (voir la figure 12 b.). Ce

modèle électrique associé à une cellule se trouve à partir de celui d'une diode PN à laquelle il faut ajouter un terme de génération de courant I_{ph} proportionnel à l'éclairement, ainsi qu'un terme modélisant les pertes résistives. Le courant I issu de la cellule s'écrit alors

$$I(V) = I_{\text{od}} \left(\exp \frac{q(V + R_s I)}{nk_B T} - 1 \right) - I_{\text{ph}} + \frac{V + R_s I}{R_{\text{sh}}}$$

avec

- I_{ph} : photo-courant, ou courant généré par l'éclairement
- I_{od} : courant de saturation de la diode
- R_s : résistance série modélisant les pertes ohmiques au niveau des métallisations
- R_{sh} : résistance shunt modélisant les fuites sur les bords de la cellule
- n : le facteur d'idéalité de la diode

En fait, les caractéristiques des cellules solaires sont de façon générale données par la tension de circuit ouvert V_{oc} , le courant de court circuit I_{sc} et le facteur de forme FF défini par $\text{FF} = I_{\text{m}} V_{\text{m}} / I_{\text{sc}} V_{\text{oc}}$ avec I_{m} (V_{m}) le courant (la tension) à la puissance maximale (voir la figure 12 c.). Ainsi le rendement de la cellule est défini par $\eta = V_{\text{m}} I_{\text{m}} / P_{\text{in}} = \text{FF} V_{\text{oc}} I_{\text{sc}} / P_{\text{in}}$. Ces paramètres sont, d'après ce qui précède, eux-mêmes déterminés par

- Le gap (effectif)
- Le taux de recombinaison
- La résistivité (en volume, au niveau des contacts et des métallisations)
- Le coefficient d'absorption
- La structure de collecte

Ce sont donc les questions majeures à soulever pour juger de l'intérêt d'une technologie photovoltaïque et pour envisager telle ou telle architecture, c'est donc à ces questions que nous essaierons de répondre dans cette thèse. Notons aussi que la qualité d'une cellule est souvent caractérisée par l'efficacité quantique interne (Internal Quantum Efficiency, $\text{IQE}(\lambda) = hc I_{\text{sc}}(\lambda) / e \lambda P_{\text{in}}(\lambda) \%_{\text{abs}}(\lambda)$) qui mesure la proportion de photons absorbés donnant naissance à un courant aux bornes de la cellule (idéalement, $\text{IQE}=100\%$) ou par le produit mobilité-temps de vie ($\mu\tau$) qui caractérise la faculté des porteurs à atteindre les électrodes avant de se recombiner.

En ce qui concerne les nanocristaux, ils peuvent être utilisés dans une cellule photovoltaïque suivant de nombreuses architectures [Hillhouse 2009, Kamat 2008, Nozik 2010, Kramer 2011] qui sont pour la plupart représentées sur la figure 13 avec le diagramme de bande correspondant. Ces dernières années les progrès ont été importants et les meilleurs rendements atteignent désormais les 6% (voir la figure 14).

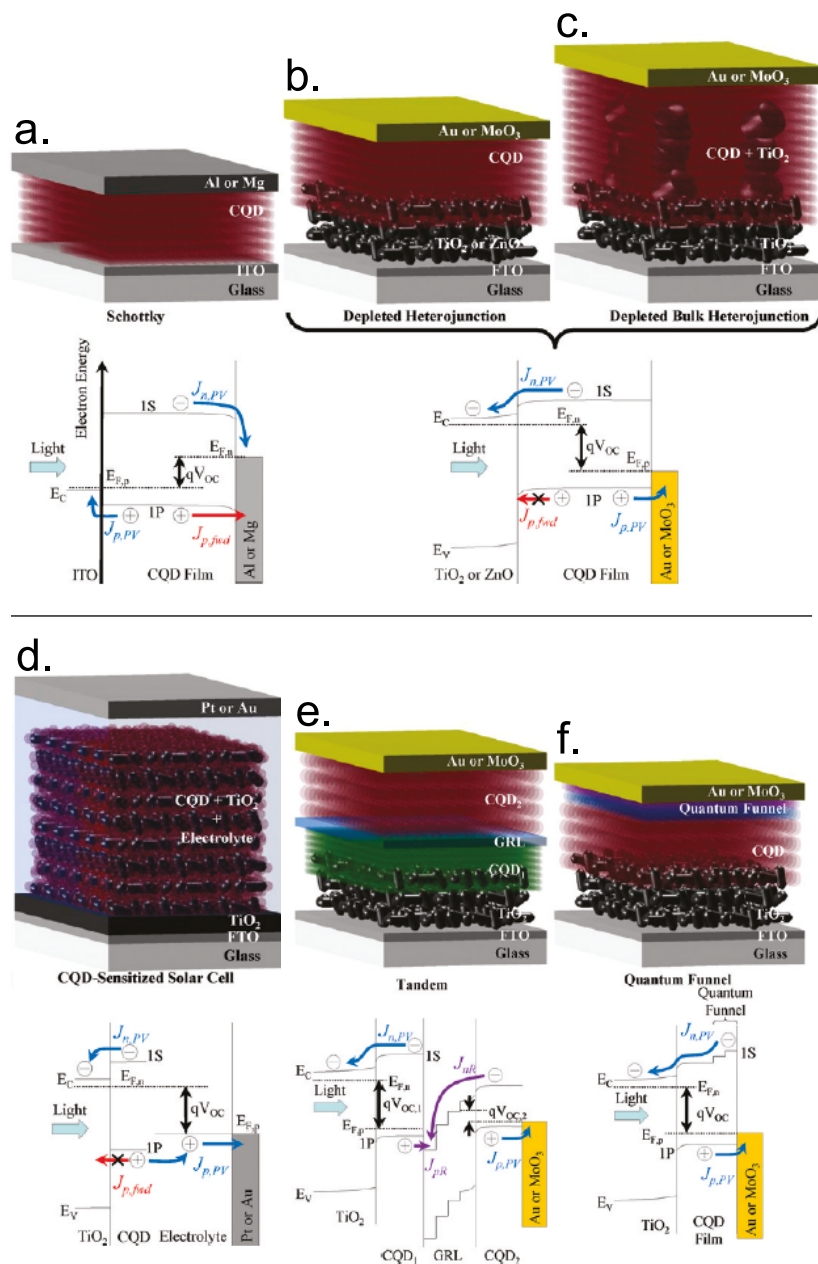


FIGURE 13 – Les différentes architectures de cellules photovoltaïques incorporant des nanocristaux [Kramer 2011]. a. Cellule Schottky, les travaux de sortie différents pour l’anode et la cathode créent un champ électrique interne qui sépare les porteurs (électrons et trous). b. et c. Cellule à hétéro-jonction, Les électrons et les trous se séparent à l’interface entre les deux matériaux formant une hétéro-jonction puis sont transportés jusqu’aux électrodes dans leurs matériaux respectifs. d. Cellule Grätzel [Grätzel 2003], les nanocristaux sont employés pour absorber les photons à la place des colorants usuels, ils ne participent pas au transport des charges. e. Cellule tandem, deux cellules à nanocristaux de taille différentes sont superposées pour absorber chacune une partie du spectre et limiter ainsi les pertes par thermalisation. f. Cellule à entonnoir, divers nanocristaux sont utilisés pour créer des cascades d’énergie susceptibles de diriger les porteurs vers les électrodes.

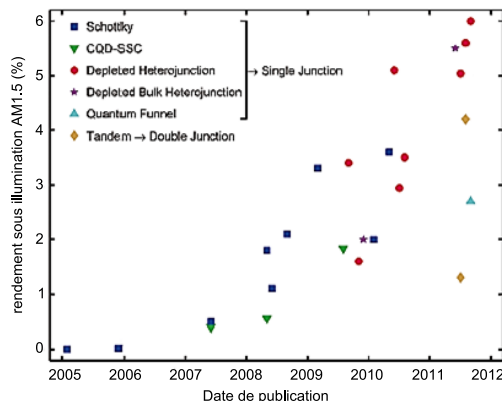


FIGURE 14 – Rendement pour différentes architectures de cellules photovoltaïques utilisant des nanocristaux représentées sur la figure 13. Ces rendements sont mesurés sous éclairage AM1.5 (Air Mass 1.5) ce qui correspond à un rayonnement solaire faisant un angle d’incidence de $48,2^\circ$ par rapport au soleil au zénith (voir <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5> et la figure 11).

Contenu de cette thèse

Cette thèse présente avant tout une méthodologie pour la simulation du transport électronique dans une couche de nanocristaux inclus dans une matrice isolante avec comme référence les travaux de Chandler [Chandler 2007]. Elle se concentre sur le cas particulier des nanocristaux de silicium mais la méthodologie est applicable à d’autres matériaux. Par ailleurs le code développé peut aussi simuler la génération et la recombinaison de charges. Ainsi le code développé peut simuler les trois processus en jeu dans une cellule photovoltaïque :

- la génération de charges libres par absorption de la lumière caractérisée par le coefficient d’absorption α .
- le transport des charges vers les électrodes caractérisé par la mobilité μ .
- la recombinaison de charges caractérisée par le temps de vie des porteurs τ

De cette manière, on a les trois paramètres qui permettent de caractériser un matériau absorbeur pour une cellule photovoltaïque. En effet, plus le produit $\alpha\tau\mu$ est grand, plus les charges générées auront de chance d’être collectées aux électrodes.

La thèse est découpée en deux parties. La première partie concerne les propriétés d’un nanocristal de silicium :

- Structure électronique.
- Electrostatique.
- Transitions optiques.

La seconde discute le transport électronique dans un réseau de nanocristaux dans une matrice isolante :

- Probabilité de passage par effet tunnel entre nanocristaux.
- Interactions électron-électron à longue distance.
- Algorithme Monte-Carlo Cinétique accéléré.

Nous partons dans ce manuscrit d'un hamiltonien électronique le plus général possible pour expliciter les différentes approximations pas à pas. L'objectif est de situer précisément le travail de cette thèse dans la littérature et de donner au lecteur la possibilité de critiquer les hypothèses et la méthodologie de travail. En particulier les liens sont nombreux avec Le but final de ce travail étant de permettre la simulation de solides à nanocristaux pour les applications photovoltaïques en particulier, le niveau de modélisation choisi est donc un compromis entre une description physique complexe et un temps de calcul raisonnable.

Enfin, en annexe sont présentés des calculs de diffusion de la lumière dans une couche de nanocristaux de silicium ainsi qu'une méthode originale pour caractériser la durée de vie des porteurs dans une couche mince de nanocristaux de silicium.

I Propriétés d'un nanocristal La première partie décrit et compare les modèles physiques et les méthodes numériques de la littérature qui permettent de décrire les propriétés électro-optiques d'un nanocristal de silicium en particulier. Le choix des modèles implémentés, qui sera justifié, est le suivant :

- Les fonctions d'onde mono-électroniques (électrons et trous) sont calculées dans le formalisme de la théorie de la fonction enveloppe $k.p$ dans l'approximation isotrope.
- Les potentiels créés par les charges (potentiel de polarisation à l'interface, répulsion électron-électron, attraction électron-trou) sont calculés classiquement et indépendamment des fonctions d'onde.
- Les probabilités d'absorption d'un photon assisté par les phonons sont calculées en théorie des perturbations à l'ordre deux : l'interaction électron-photon est décrite dans l'approximation dipolaire et l'interaction électron-phonon est décrite dans l'approximation du potentiel de déformation.
- Les probabilités de recombinaison radiative, non-radiative sur une liaison pendante et par effet Auger sont paramétrées à partir de résultats théoriques et expérimentaux de la littérature.

II Transport électronique dans les solides à nanocristaux

La seconde partie constitue le cœur de cette thèse et s'attache à aller au delà de l'état de l'art de la simulation du transport électronique dans un empilement de nanocristaux [Chandler 2007]. Comme nous le verrons, le passage tunnel d'une

charge entre deux nanocristaux se fait de manière incohérente, les interférences électroniques, synonymes de transport quantique, sont donc absentes et le transport est alors qualifié de semi-classique. La probabilité de passage tunnel inélastique entre états électroniques discrets localisés sur les nanocristaux est calculée en perturbation dans le formalisme de Marcus et de Bardeen ce qui permet de prendre en compte la forme de la barrière tunnel et le couplage électron-phonon, en particulier la nature polaire de la matrice. Le transport est alors décrit par une équation maîtresse markovienne qui est résolue par un algorithme de Monte-Carlo Cinétique standard et accéléré pour traiter des réseaux de nanocristaux désordonnés. A la fin de cette partie sont présentés :

- Les résultats de mobilité en fonction de la géométrie du solide à nanocristaux (épaisseur d'oxyde, taille moyenne des nanocristaux, désordre en taille, désordre en position, niveau de charge...).
- La comparaison avec des résultats expérimentaux de caractérisation électrique.
- Des calculs courant-tension sur des dispositifs anode / solide à nanocristaux / cathode avec différents matériaux pour l'anode.
- Un modèle de mobilité analytique valable lorsque le désordre, le champ électrique et la concentration de porteurs sont faibles.

Cette partie est aussi l'occasion de faire le lien avec le transport électronique dans le silicium massif et dans les milieux organiques, avec la théorie orthodoxe du blocage de Coulomb, ainsi qu'avec les différents modèles dédiés au transport dans des systèmes électroniques désordonnés : le hopping et la percolation.

Première partie

Propriétés d'un nanocristal

Structure électronique

Le premier chapitre de cette thèse est consacré au calcul des états électroniques (niveaux d'énergie et fonctions d'onde) d'un nanocristal de silicium en fonction de son rayon et de la matrice qui l'entoure. Ce calcul est un préalable aux autres chapitres qui se servent des résultats présentés ici. En introduction de ce chapitre, nous rappelons les approximations habituelles nécessaires au calcul de ces états mono-électroniques puis nous commentons brièvement les méthodes habituelles de calcul de la structure électronique avant de poursuivre les calculs en théorie de la fonction enveloppe $k.p$ qui présente, comme nous le verrons, les caractéristiques nécessaires pour la suite des développements.

Sommaire

1.1	Introduction et approximations	18
1.2	Les approches mono-électroniques	19
1.3	Calcul en théorie $k.p$	22
1.3.1	Introduction	22
1.3.2	Électrons	25
1.3.3	Trous	28

1.1 Introduction et approximations

Pour commencer, nous partons de l'hamiltonien non-relativiste et indépendant du temps décrivant entièrement le matériau [Ashcroft 2002] :

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}}_{\text{énergie cinétique des électrons}} + \underbrace{\sum_j \frac{P_j^2}{2M_j}}_{\text{énergie cinétique des noyaux}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j,j' \neq j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}}_{\text{répulsion noyau-noyau}} \\
 & - \sum_{i,j} \underbrace{\frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}}_{\text{attraction électron-noyau}} + \frac{1}{2} \sum_{i,i' \neq i} \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}}_{\text{répulsion électron-électron}}
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Dans cet hamiltonien p_i (P_j) est la quantité de mouvement de l'électron i (du noyau j), m_i (M_j) est la masse de l'électron i (du noyau j), \mathbf{r}_i (\mathbf{R}_j) est la position de l'électron i (du noyau j), $-e$ est la charge des électrons, Z_j est le nombre de protons du noyau j et ϵ_0 est la permittivité du vide. Cet hamiltonien ne peut être résolu sans de nombreuses simplifications :

- Les électrons sont séparés en deux groupes : les électrons de valence et les électrons de cœur. Les électrons de cœur sont ceux des orbitales atomiques pleines de l'atome du cristal ($1s^2$, $2s^2$ et $2p^6$ pour le silicium), ils sont fortement localisés autour du noyau atomique et sont peu modifiés par rapport à ce qu'ils étaient dans un atome isolé. Ainsi ces électrons de cœur forment des ions chargés positivement avec leur noyau respectif. Les électrons considérés dans la première somme de l'équation (1.1) deviennent alors uniquement les électrons de valence ($3s^2$ et $3p^2$ pour le silicium) dont les fonctions d'onde sont très modifiées par rapport à un atome isolé car ils participent aux liaisons chimiques.
- Les électrons étant beaucoup plus légers que les ions, environ 2000 fois plus légers que les protons et les neutrons qui forment les noyaux, ils suivent quasi-instantanément le mouvement des ions. Au contraire, les ions ne suivent pas aussi rapidement le mouvement des électrons. Il est alors possible de découpler le mouvement des électrons et des ions. L'approximation qui en découle s'appelle l'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer, elle permet de réécrire l'hamiltonien (1.1) :

$$H = \underbrace{H_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0})}_{\text{structure électronique}} + \underbrace{H_{\text{ph}}(\mathbf{R}_j)}_{\text{structure phononique}} + \underbrace{H_{\text{e-ph}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{s}_j)}_{\text{interaction electron-phonon}} \tag{1.2}$$

avec

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,i' \neq i} \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}}_{\text{répulsion électron-électron}} - \sum_{i,j} \underbrace{\frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j0}|}}_{\text{attraction électron-ions}} \quad (1.3)$$

Suivant ces approximations, le mouvement des ions formant le cristal, dont le déplacement par rapport à la position d'équilibre \mathbf{R}_{j0} est noté \mathbf{s}_j , est étudié dans un second temps. Les états électroniques jouent alors le rôle d'un potentiel pour le mouvement des atomes.

L'hamiltonien (1.3) n'est toujours pas suffisamment simple pour résoudre l'équation de Schrödinger. En effet, la fonction d'onde de N électrons indépendants est le produit des fonctions d'onde à un électron. Du fait que les électrons respectent le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde de N particules doit être anti-symétrique, par conséquent le simple produit doit être remplacé par un déterminant de Slater. Dans le cas encore plus général de l'équation (1.3) où les électrons ne sont plus indépendants, la fonction d'onde de N électrons sera une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Par exemple, un nanocristal de quelques nanomètres de diamètre contient environ un millier d'atomes et plusieurs milliers d'électrons. Pour simplifier encore la résolution de l'équation (1.3), le terme d'interaction électron-électron est remplacé par un potentiel $V_{e-e}(\mathbf{r})$ moyen qui est le même pour chaque électron du système. Chaque électron voit ainsi le champ moyen de répulsion créé par les autres électrons. Dans cette approximation dite de champ moyen, les électrons sont indépendants et identiques. L'hamiltonien de chacun s'écrit :

$$H_{1e} = \frac{p^2}{2m_0} + V_{e-e}(\mathbf{r}) + V_{\text{ions}}(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

Cet hamiltonien dit mono-électronique (ou mono-particulaire) est le point de départ de nombreuses méthodes que nous évoquerons par la suite. Chacune utilisant ses propres approximations pour exprimer les termes $V_{e-e}(\mathbf{r})$ et $V_{\text{ions}}(\mathbf{r})$ qui est le potentiel créé par les ions du matériau.

Par ailleurs, il faut ajouter à cet hamiltonien une self-énergie $\Sigma(\mathbf{r})$ qui est un potentiel créé par la présence de la charge elle-même mais qui sera traité classiquement et indépendamment de la structure électronique au chapitre 2. Aussi on peut ajouter un éventuel potentiel électrostatique appliqué V_{ext} .

1.2 Les approches mono-électroniques

Dans cette section, nous rappelons simplement les caractéristiques, résumées dans le tableau 1.1, des approches mono-électroniques les plus courantes pour justifier l'utilisation de la théorie k.p.

théorie de la fonctionnelle de la densité	pseudo-potentiels	liaisons fortes	k.p avec fonction enveloppe
<i>ab initio</i> atomistique centaines d'atomes	empirique atomistique millions d'atomes	empirique atomistique millions d'atomes	empirique continue pas de limite

Tableau 1.1 – Tableau résumant les principales caractéristiques des différentes méthodes mono-particulaires de calcul de la structure électronique. Ligne 1 : on parle de potentiels *ab initio* s'ils sont calculés sans paramètres ajustables et potentiels empiriques dans le cas contraire. Ligne 2 : on parle d'une méthode atomistique si le potentiel de chaque ion du solide est considéré et d'une méthode continue dans le cas contraire. Ligne 3 : taille maximum du système qui peut être calculé actuellement.

Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) En DFT [Parr 1994], l'équation de Schrödinger (ou équation de Kohn-Sham) s'écrit :

$$\left(-\frac{p^2}{2m_0} + V_{\text{ion}} + \underbrace{V_{\text{H}} + V_{\text{XC}}}_{V_{\text{e-e}}} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

où les $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ sont les fonctions d'onde de Kohn-Sham. $V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$ est la somme des potentiels créée par chaque atome du système, chaque potentiel ayant été calculé en DFT indépendamment du système puis tabulé, ainsi il faut choisir la position de chaque atome. $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree :

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{4\pi \epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.6)$$

avec $\rho(\mathbf{r})$ la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.7)$$

Enfin, le potentiel d'échange corrélation V_{XC} , qui prend en compte les autres effets de l'interaction électron-électron, en particulier la nature fermionique des électrons, au delà de la répulsion coulombienne V_{H} , n'est pas connu exactement, il faut choisir une approximation. Il existe plusieurs approximations pour cette fonctionnelle comme par exemple :

- l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA).
- l'approximation des gradients généralisés (Generalized Gradient Approximation, GGA).

En fait la densité électronique est la variable du problème, chaque terme de l'hamiltonien étant fonction de cette densité. Elle permet d'obtenir l'énergie de l'état fondamental. Le calcul est donc auto-cohérent et il faut calculer chaque fonction

d'onde ψ_i à chaque itération ce qui est très gourmand en puissance de calcul et limite cette méthode à de petits systèmes, en tout cas à de trop petits nanocristaux (pas plus de 3-4 nanomètres de diamètre). De plus, pour passer les états de surface du nanocristal, c'est-à-dire les atomes en surface qui possèdent une liaison pendante, il faut les lier à des atomes d'hydrogène. Cette méthode présente un défaut important dans notre cas : il est impossible de prendre en compte la hauteur de la barrière tunnel entre le nanocristal et la matrice dans le calcul des états électroniques et donc de l'effet tunnel [Vasiliev 2001, Degoli 2004, Ramos 2005]. Aussi les modèles d'interface atomistiques entre le silicium et le SiO₂ ne sont pas bien établis [Zhou 2003, Luppi 2005, Djurabekova 2008]. En ce qui concerne les états excités, la solution n'est pas exacte et certaines corrections peuvent être introduites. Pour toutes ces raisons, cette méthode ne sera pas utilisée.

Pseudo-Potentiels (PP) Dans la méthode des pseudo-potentiels, l'équation de Schrödinger s'écrit [Chelikowsky 1976, Wang 1994b] :

$$\left(-\frac{p^2}{2m_0} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

avec

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \sum_{\text{ion}} v_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{ion}}) \quad (1.9)$$

Les $\{v_{\text{ion}}\}$ sont les pseudo-potentiels qui prennent en compte les potentiels créés par les noyaux, les électrons de cœurs et les électrons de valence. Ce sont des fonctions de plusieurs paramètres ajustables pour coller aux résultats expérimentaux (Empirical PP) ou *ab initio* (Semi Empirical PP) [Wang 1995]. Les fonctions d'ondes sont généralement décomposées sur une base d'ondes planes restreinte à des vecteurs d'onde ayant une énergie inférieure à une valeur prédéfinie. Ainsi il faut évaluer les transformées de Fourier des pseudo-potentiels pour résoudre le problème (diagonaliser l'hamiltonien) dans la base des ondes planes.

De nouveau, comme pour la DFT, les problèmes d'interface surgissent et nous empêchent de considérer cette méthode pour le transport dans un solide à nanocristaux.

Liaisons fortes (Tight-Binding, TB) Dans cette méthode [Slater 1954], les fonctions d'onde sont décomposées sur la base des orbitales atomiques $\{\alpha\}$ des atomes du réseau $\{i\}$:

$$|\psi\rangle = \sum_{i,\alpha} c_{i\alpha} |i\alpha\rangle \quad (1.10)$$

L'hamiltonien est alors :

$$H_{\text{TB}} = \sum_{i,\alpha} \varepsilon_{i\alpha} |i\alpha\rangle\langle i\alpha| + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha,j\beta} t_{i\alpha,j\beta} |i\alpha\rangle\langle j\beta| \quad (1.11)$$

où $\{\varepsilon_{i\alpha}\}$ sont les énergies des orbitales et $\{t_{i\alpha,j\beta}\}$ sont les couplages électroniques (termes de hopping) entre les orbitales atomiques. Ces derniers termes sont le plus souvent traités phénoménologiquement pour coller aux résultats expérimentaux ou ab-initio, la méthode est alors nommée Empirical Tight Binding [Niquet 2000].

Les orbitales atomiques considérées sont typiquement les orbitales s , p et d . Une orbitale notée s^* est souvent ajoutée pour fournir un degré de liberté supplémentaire dans la procédure de calibration. On parle alors de modèle sp^3 ou de modèle $sp^3d^5s^*$ par exemple. Aussi les termes de couplage $t_{i\alpha,j\beta}$ sont restreints aux N premiers voisins, on parle de N^{th} Nearest Neighbor (NN) Tight Binding method. Une fois les termes de couplage déterminés, il faut diagonaliser l'hamiltonien (1.11).

Une nouvelle fois, la nature atomistique de cette méthode pose le problème de l'interface entre le nanocristal et la matrice. On utilisera donc une autre méthode, la méthode k.p avec fonction enveloppe, malgré l'usage courant des trois méthodes précédentes dans la littérature.

1.3 Calcul en théorie k.p

1.3.1 Introduction

Cette méthode, également mono-électronique, présente trois avantages majeurs dans le cadre de cette thèse par rapport aux autres méthodes :

- La possibilité de traiter n'importe quelle hauteur de barrière tunnel à l'interface entre le nanocristal et la matrice.
- La capacité de traiter n'importe quelle taille de nanocristal.
- La possibilité d'obtenir une forme analytique des fonctions d'onde pour les électrons et les trous dans le nanocristal et dans la matrice.

Ces trois raisons permettent, comme nous le verrons dans la partie II, de calculer le couplage électronique entre états électroniques localisés sur des nanocristaux voisins et séparés par un isolant. En particulier, la forme analytique des fonctions d'onde facilite grandement ce calcul.

Pour commencer la description de cette méthode, reprenons l'équation de Schrödinger d'un électron indépendant dans un cristal :

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + V_{\text{cristal}}(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Dans la mesure où la structure du cristal est invariante par translation, le théorème de Bloch permet d'écrire les états propres sous la forme :

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

où l'état propre est le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ et d'une fonction de Bloch $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ qui possède la même périodicité que la structure cristalline. En injectant ces fonctions de Bloch dans l'équation de Schrödinger (1.12) on obtient :

$$\left(\underbrace{H + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}_{H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}} \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

Les fonctions $\{u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$ sont donc fonctions propres de $H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}$. En principe, les fonctions $\{u_{n0}\}$ forment une base pour les $\{u_{n\mathbf{k}}\}$, il s'agit alors d'écrire l'hamiltonien $H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}$ dans cette base en supposant les $\{u_{n0}\}$ ou au moins leurs symétries et leur énergie $\{E_{n0}\}$ connues, le plus souvent expérimentalement. La base des $\{u_{n0}\}$ est en fait restreinte à un nombre n fini de bandes pour simplifier le problème, on parle alors de modèle $\mathbf{k.p}$ n bandes avec $n = 1$ pour l'approche de la masse effective qui sera utilisée pour les électrons et avec $n = 3$ pour les trous. Enfin, une fois les éléments de la matrice $H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}$ déterminés, on peut déterminer numériquement les états propres $\{u_{n\mathbf{k}}\}$ et leurs valeurs propres $\{E_{n\mathbf{k}}\}$ en diagonalisant cette matrice. La détermination des termes non-diagonaux constitue la difficulté de cette méthode notamment pour prendre en compte l'effet des bandes ne faisant pas partie de la base. Cependant, nous n'aurons pas à nous soucier de ce problème car nous sommes surtout concernés par la fonction enveloppe qui module, dans un nanocristal, les fonctions d'onde (1.13) du cristal infini et qui contient l'information nécessaire pour le calcul du transfert tunnel. De manière générale :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

où les $\{\psi_n(\mathbf{r})\}$ sont ces fonctions enveloppes variant lentement par rapport aux fonctions $\{u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$, n étant l'indice de bande.

Avant de décrire la méthode permettant d'obtenir les fonctions enveloppes des électrons et des trous, rappelons ce qu'il faut savoir pour la suite. Le silicium a une structure cristallographique de type diamant et un gap indirect (voir la définition dans le chapitre 3). Le groupe ponctuel de symétrie du silicium est O_h . Ce groupe rassemble l'ensemble des transformations qui laissent le cristal invariant tout en maintenant un point fixe, ces transformations sont donc des symétries du cristal. En fait ces symétries, ou plutôt la théorie des groupes, permettent de déterminer de nombreuses propriétés des états électroniques qui nous intéressent, en particulier les états du minimum de la bande de conduction et les états électroniques (trous comme électrons) au centre de la première zone de Brillouin (en $\mathbf{k}=0$) qui définissent la gap direct du silicium (voir la figure 1.1). Ces propriétés sont données dans le tableau 1.2 ci-dessous. Parmi ces propriétés, celles qui nous intéressent sont les fonctions de

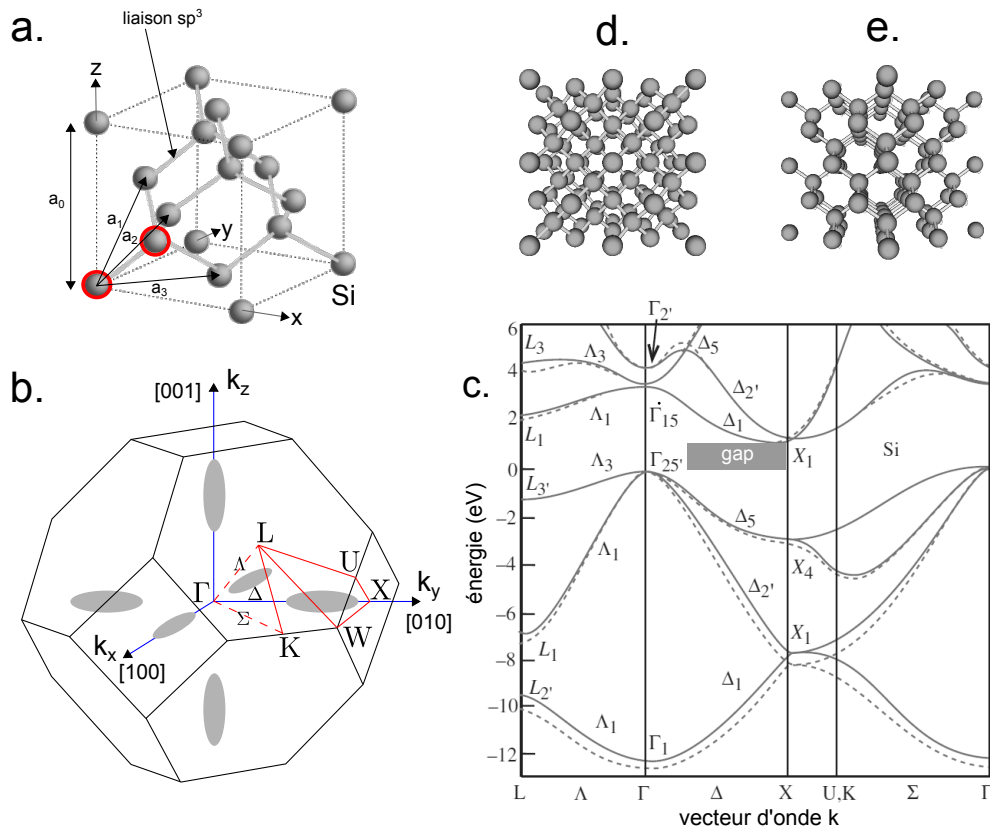


FIGURE 1.1 – a. Structure cristalline diamant du silicium avec le motif de la maille élémentaire (en rouge). b. La première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie et les surfaces d'iso-énergies au minimum des bandes de conduction. c. Structure de bande du silicium calculée par la méthode des pseudo-potentiels (local et non-local) [Yu 2010]. d. Cristal de silicium vu le long de la direction $[100]$. e. Cristal de silicium vu le long de la direction $[110]$ (<http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/hoessinger/node26.html>).

groupe de symétrie (sans spin)	représentation irréductible notation BSW	représentation irréductible notation de Koster	dimension	bande	\mathbf{k}	fonction de base
O_h	Γ_{15}	Γ_4^- (impaire)	3	BC	$\mathbf{k}=0$	$\{x, y, z\}$
O_h	$\Gamma_{25'}$	Γ_5^+ (paire)	3	BV	$\mathbf{k}=0$	$\{yz, zx, xy\}$
C_{4v}	Δ_1		1	BC	$\mathbf{k}=\mathbf{k}_{0,z}$	z

Tableau 1.2 – Tableau résumant les principales caractéristiques en ce qui concerne les symétries des états (trous comme électrons) au centre de la première zone de Brillouin et des états du minimum de la bande de conduction [Yu 2010]. Les états en $\mathbf{k}=0$ partagent la symétrie du groupe de symétrie du cristal, qui est le groupe O_h (structure diamant) dans le cas du silicium. Le long de $\mathbf{k} // [001]$, les opérations de symétrie laissant \mathbf{k} inchangé forment un sous-groupe de O_h , en l'occurrence C_{4v} .

base de la représentation irréductible associé à un état électronique car les fonctions d'onde de ces états électroniques possèdent les même symétries que ces fonctions de bases. De cette manière, même si nous ne connaissons pas la base $\{u_{n0}\}$ dans laquelle est écrite l'hamiltonien k.p des états électroniques qui nous intéressent, nous connaissons les symétries de chacun des vecteurs de base. Nous verrons dans la suite (en particulier dans le chapitre 3) que c'est l'unique chose à savoir.

1.3.2 Électrons

Dans cette section, nous décrivons les étapes qui permettent d'aboutir à l'expression analytique de la fonction enveloppe des électrons au minimum de la bande de conduction.

Ces fonctions d'onde électroniques ne sont pas dégénérées, on peut donc raisonnablement ne prendre en compte que la bande de conduction comme base de l'hamiltonien k.p, auquel cas on se retrouve dans le cadre du modèle de masse effective [Fishman 2010]. En revanche il existe 6 minima équivalents à $|\mathbf{k}| = 0.85(2\pi/a_0)$ avec $a_0 = 0.543$ nm pour le silicium suivant les 6 directions $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$, $[0\bar{1}0]$, $[001]$ et $[00\bar{1}]$, ensemble noté $\langle 100 \rangle$ (voir figure 1.1). Ainsi, comme nous l'avons vu à l'équation (1.15), la fonction d'onde de chacun de ces minima s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})u_{c,\nu}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \nu \mathbf{r}} \quad (\nu = \pm x, \pm y, \pm z) \quad (1.16)$$

où la fonction enveloppe $\psi(\mathbf{r})$, qui dépend du rayon du nanocristal sphérique, est solution de l'équation de Schrödinger écrite dans l'approximation de la masse effective [Anchala 2011] :

$$\left(-\frac{\hbar}{2} \nabla [m]^{-1} \nabla + U(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

$U(\mathbf{r})$ décrit la barrière de potentiel abrupte, sphérique et finie à l'interface du nanocristal de rayon R et de la matrice isolante :

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < R \\ U_{\text{conf}} & \text{si } r \geq R \end{cases} \quad (1.18)$$

$U_{\text{conf}} = 3,1$ eV pour les électrons à l'interface Si/SiO₂. Le tenseur de masse effective $[m]^{-1}$ est, pour simplifier le problème, remplacé par une masse effective isotrope :

$$m_{\text{Si}}^* = 3(1/m_{\text{L}} + 2/m_{\text{T}})^{-1} \quad (1.19)$$

avec la masse effective longitudinale $m_{\text{L}} = 0,92m_0$ (direction [100]) et la masse effective transversale $m_{\text{T}} = 0,19m_0$ (directions [010] et [001]) pour le silicium. Dans cette approximation, chaque fonction enveloppe est dégénérée 12 fois à cause des 6 vallées du silicium et du spin. Grâce à la symétrie sphérique de l'hamiltonien (1.17), les états propres de cette équation s'écrivent :

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.20)$$

où R_{nl} est la partie radiale et l'harmonique sphérique Y_{lm} est la partie angulaire. La structure électronique des fonctions enveloppes du nanocristal sphérique ressemble donc, dans le cadre des approximations précédentes, à celle d'un atome hydrogénoïde [Cohen-Tannoudji 1977]. Ces fonctions enveloppes sont identifiées par plusieurs nombres quantiques :

- Le nombre quantique principal $n \in \mathbb{N}^*$.
- Le nombre quantique secondaire $l \in \mathbb{N}$ ($l < n$) qui caractérise le moment angulaire L .
- Le nombre quantique magnétique $m \in \mathbb{Z}$ ($-l \leq m \leq l$) qui caractérise la projection du moment angulaire L sur l'axe de quantification choisi.
- Le nombre quantique de spin $s = \pm \frac{1}{2}$ qui caractérise la projection du moment cinétique de spin sur l'axe de quantification choisi.

C'est cette notation qui est utilisée sur les figures 1.3 et 1.2 avec les états $l = 0$ notés s et les états $l = 1$ notés p. Les harmoniques Y_{lm} sont définies par :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (1.21)$$

où P_{lm} sont les polynômes de Legendre associés. Cette description permet également d'obtenir une forme analytique pour la partie radiale R_{nl} de la fonction enveloppe à la fois dans le nanocristal et dans l'oxyde ce qui est essentiel pour le calcul des transferts tunnels :

$$R_{nl}(r) = \begin{cases} A j_l(\alpha r) & \text{pour } r < R \\ B k_l(\beta r) & \text{pour } r \geq R \end{cases} \quad (1.22)$$

où A et B sont des constantes de normalisation, j_l et k_l sont les fonctions de Bessel sphériques (du premier type) et les fonctions de Bessel sphériques modifiées (du deuxième type) respectivement, et avec :

$$\begin{aligned}\alpha &= \sqrt{\frac{2m_{\text{Si}}^* E_{nl}}{\hbar^2}} \\ \beta &= \sqrt{\frac{2m_{\text{out}}^* (U_{\text{conf}} - E_{nl})}{\hbar^2}}\end{aligned}\quad (1.23)$$

La masse effective m_{out}^* étant égale à $0,5m_0$ pour un électron dans SiO_2 .

Nous avons désormais les expressions analytiques de la fonction enveloppe, il reste à déterminer les valeurs propres $\{E_{nl}\}$ et les constantes de normalisation A et B . Les valeurs propres $\{E_{nl}\}$ sont d'abord obtenues en utilisant les conditions aux limites :

$$\begin{aligned}Aj_l(\alpha R) &= Bk_l(\beta R) \\ \frac{A}{m_{\text{out}}^*} \left(\frac{\partial j_l(\alpha r)}{\partial r} \right)_{r=R} &= \frac{B}{m_{\text{Si}}^*} \left(\frac{\partial k_l(\beta r)}{\partial r} \right)_{r=R}\end{aligned}\quad (1.24)$$

Ce qui se traduit par l'obtention des zéros de l'équation [Anchala 2011] :

$$\gamma \alpha \frac{j_{l-1}(\alpha R)}{j_l(\alpha R)} = -\beta \frac{k_{l-1}(\beta R)}{k_l(\beta R)} + \frac{(l+1)(\gamma-1)}{R} \quad \text{avec } \gamma = m_{\text{out}}^*/m_{\text{Si}}^* \quad (1.25)$$

Une fois les niveaux d'énergie obtenus numériquement à partir des zéros de l'équation précédente, il est possible de déterminer les constantes A et B en utilisant la condition de normalisation :

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = 1 \quad (1.26)$$

Enfin, étant donné que les harmoniques sphériques (1.21) sont normalisées, cette dernière condition s'écrit :

$$\int_0^R |Aj_l(\alpha r)|^2 r^2 dr + \int_R^\infty |Bk_l(\beta r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (1.27)$$

ou encore, en utilisant la première des conditions aux limites (1.24) :

$$\begin{aligned}|B| &= \left[\left| \frac{k_l(\beta R)}{j_l(\alpha R)} \right|^2 \int_0^R |j_l(\alpha r)|^2 r^2 dr + \int_R^\infty |k_l(\beta r)|^2 r^2 dr \right]^{-1/2} \\ |A| &= \left| B \frac{k_l(\beta R)}{j_l(\alpha R)} \right|\end{aligned}\quad (1.28)$$

Les résultats ainsi obtenus sont fournis sur les figures 1.2 et 1.3.

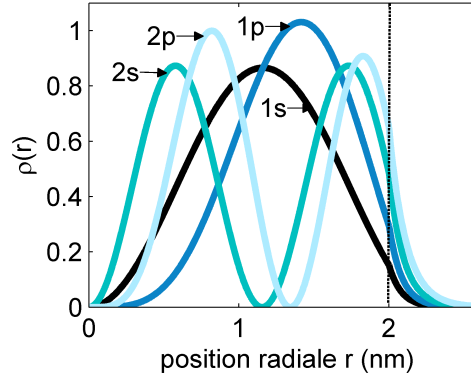


FIGURE 1.2 – Densité radiale de probabilité de présence $\rho_{nl}(r) = r^2|R_{nl}(r)|^2$ pour les différents niveaux électroniques en fonction de la position radiale r pour un nanocristal de 2 nm de rayon dans une matrice de SiO_2 .

1.3.3 Trous

Passons maintenant au calcul des trous qui est plus délicat. Contrairement aux électrons où la théorie k.p se réduit au modèle de masse effective quand une seule bande est prise en compte ; en ce qui concerne les trous, au maximum de la bande de valence, les niveaux électroniques sont trois fois dégénérés : 2 bandes de trous lourds et une bande de trous légers. L'hamiltonien que l'on peut prendre pour décrire les trous doit donc être projeté sur ces trois bandes au minimum car leur couplage ne peut être négligé. En fait, pour décrire les états de la bande de valence (les trous) il est nécessaire de faire appel à la théorie k.p capable de décrire la bande de valence d'un semi-conducteur massif ainsi qu'à la théorie de Sercel-Vahala [Sercel 1990] pour traiter le cas d'un nanocristal sphérique. Ceci dit la démonstration de cette théorie est hors de propos dans cette thèse, en fait nous utilisons ici encore les résultats de la littérature [Moskalenko 2007]. Cependant, nous essayons d'en présenter les idées principales car cette approche peut être étendue à d'autres matériaux ou plus précisément à d'autres structures cristallographiques ce qui pourrait s'avérer très utile.

Luttinger [Luttinger 1956] a fourni un Hamiltonien basé sur la théorie des groupes qui permet de décrire l'ensemble des bandes au voisinage de $k = 0$ (en Γ). En négligeant le spin et le couplage spin-orbite, on peut décrire la bande de valence Γ_5^+ (voir la figure 1.1) par l'hamiltonien de Luttinger 3×3 suivant (qui est aussi celui de Dresselhaus-Kip-Kittel [Dresselhaus 1955] dans cette approximation) :

$$\begin{aligned}
 H_{k.p} = & (\gamma_1 + 4\gamma_2) \frac{p^2}{2m_0} - \frac{3\gamma_2}{m_0} (p_x^2 J_x^2 + p_y^2 J_y^2 + p_z^2 J_z^2) \\
 & - \frac{6\gamma_3}{m_0} [\{p_x p_y\} \{J_x J_y\} + \{p_y p_z\} \{J_y J_z\} + \{p_z p_x\} \{J_z J_x\}]
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

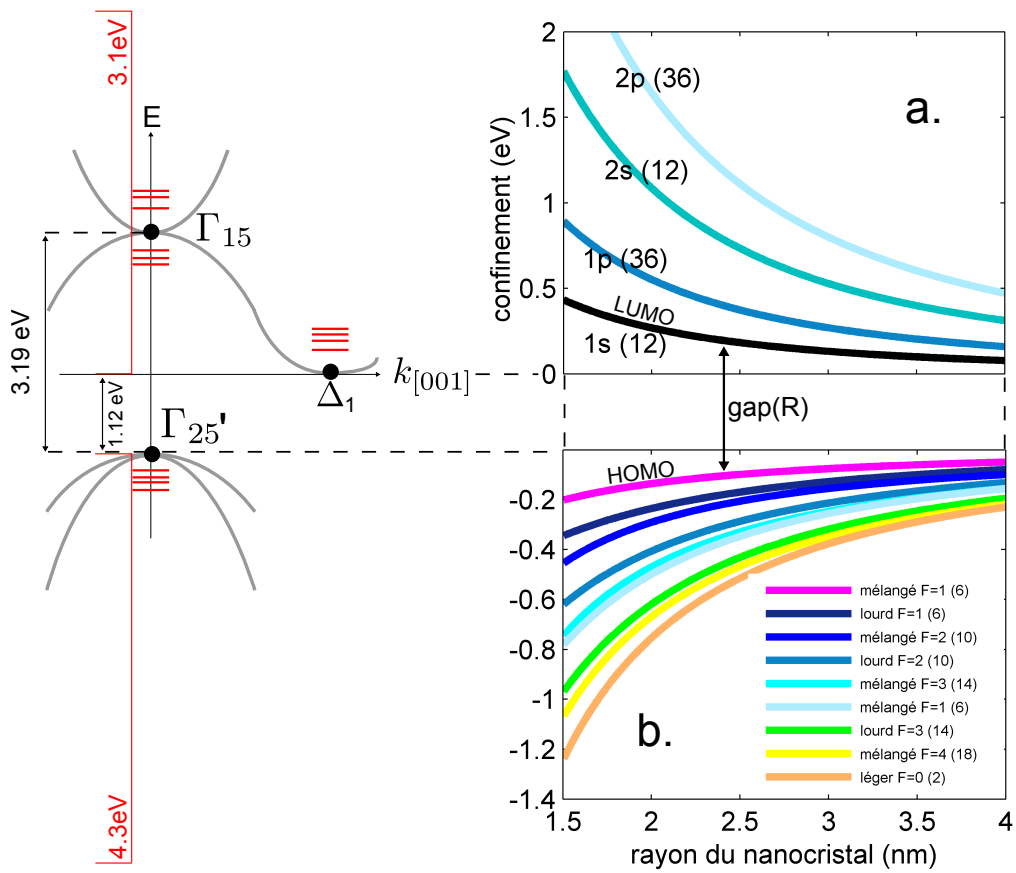


FIGURE 1.3 – Structure électronique d'un nanocristal sphérique en fonction de son rayon par rapport à la structure de bande du silicium massif (à gauche). Les valeurs entre parenthèses correspondent à la dégénérescence des niveaux électroniques. a. Confinement quantique pour les états électroniques au minimum de la bande de conduction. b. Confinement quantique pour les trous.

avec $\{ab\} = (ab + ba)/2$ et les paramètres de Luttinger $\gamma_{1,2,3}$ donnés dans le tableau 1.3. Dans cette dernière expression, les opérateurs matriciels de moment angulaire J_x , J_y et J_z correspondant à un moment $J = 1$ s'écrivent :

$$J_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_y = \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_z = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

Ainsi ces états de valence sont qualifiés d'états "L" = 1 car ils sont 3 fois dégénérés comme le sont les états $l = 1$ de l'atome d'hydrogène, il s'agit en fait d'un pseudo-moment orbital qui se comporte comme tel suivant la théorie des groupes.

paramètres de Luttinger	Si	SiO ₂
γ_1	4,22	1/5
γ_2	0,53	0
γ_3	1,38	0

Tableau 1.3 – Paramètres (empiriques) de Luttinger pour le silicium et le SiO₂.

Pour traiter le problème d'une nanostructure sphérique, il est habituel de découper l'hamiltonien de Luttinger précédent en une somme de plusieurs termes dont un terme appelé sphérique qui ne dépend pas de la direction de \mathbf{k} mais uniquement de sa norme [Baldereschi 1973]. Si on ne garde que ce terme en lieu et place de l'hamiltonien de Luttinger (1.29), c'est à dire si on impose $\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_s$ avec $\gamma_s = \frac{3\gamma_3 + 2\gamma_2}{5}$ on fait l'approximation sphérique ou isotrope comme on l'a fait pour les électrons en employant une masse effective isotrope. Dans ces conditions (pas de couplage spin-orbite, approximation isotrope), l'hamiltonien de Luttinger s'écrit [Moskalenko 2007] :

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p}} = (A + 2B)\mathbf{p}^2 - 3B(\mathbf{p} \cdot \mathbf{J})^2 \quad (1.31)$$

avec

$$A = -\frac{1}{4} \frac{m_h + m_l}{m_h m_l}, \quad B = -\frac{1}{4} \frac{m_h - m_l}{m_h m_l} \quad (1.32)$$

$$m_h = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma}, \quad m_l = \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma}, \quad \gamma = \frac{1}{5}(3\gamma_3 + 2\gamma_2)$$

En négligeant, comme nous l'avons déjà dit, le couplage spin-orbite ($\Delta \rightarrow 0$ ce qui se justifie dans le cas du silicium où ce couplage est faible $\Delta = 0.04$ eV), le couplage entre la bande de valence et la bande de conduction, et en faisant l'approximation sphérique, on peut écrire l'hamiltonien \mathbf{k},\mathbf{p} des trous comme un hamiltonien 3×3 auquel il faut ajouter un potentiel modélisant le nanocristal dans sa matrice :

$$H_{k,p} = (A + 2B)\mathbf{p}^2 - 3B(\mathbf{p}\cdot\mathbf{J})^2 + U(r) \quad (1.33)$$

où $U(r)$ reprend la définition (1.18) mais avec $U_{\text{conf}} = 4,3$ eV pour les trous à l'interface Si/SiO₂.

La solution générale de ce problème s'écrit comme (1.15) :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r})u_{n,0}(\mathbf{r}) = \sum_{J,J_z} \psi_{J,J_z}(\mathbf{r})|J, J_z\rangle \quad (1.34)$$

On choisi ici de noter $u_{n,0} = |J, J_z\rangle$. Par analogie avec le couplage spin-orbite, le moment angulaire total $F = J + L$, qui est la somme du moment angulaire de la fonction de Bloch J et du moment angulaire de la fonction enveloppe L , est conservé [Baldereschi 1973, Sercel 1990]. Par rapport au couplage spin-orbite où $S=1/2$ avec $J=L+S$, ici $F=L+J$ avec $J=1$ qui caractérise les états Γ_5^+ . Ainsi, par rapport au couplage spin-orbite, le rôle des orbitales atomiques est joué par la fonction enveloppe et celui du spin par les fonctions de Bloch. L'hamiltonien est à symétrie sphérique dans l'espace couplé des fonctions enveloppes et des fonctions de Bloch. Les fonctions d'onde $\Psi(\mathbf{r})$, vecteurs propres de l'hamiltonien, peuvent alors être écrites comme le produit de la partie radiale $R(r)$ et d'une fonction $\mathbf{Y}(\theta, \varphi)$ qui doit être fonction propre du moment angulaire total au carré $\mathbf{F}^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{J})^2$ et de sa projection F_z . Dans ces conditions, on peut définir F, L, M, m_1, m_2 comme étant les nombres quantiques qui définissent les valeurs propres des opérateurs $\mathbf{F}^2, \mathbf{L}^2$ (\mathbf{L} agissant seulement sur la fonction enveloppe), F_z, L_z et J_z respectivement et, suivant la théorie du couplage des moments angulaires, obtenir une base d'états propres de \mathbf{F} et F_z :

$$\mathbf{Y}_{FM}^L(\theta, \varphi) = \sum_{m_1=-L}^L \sum_{m_2=-1}^1 C_{Lm_1m_2}^{FM} Y_{Lm_1}(\theta, \varphi) u_{m_2} \quad (1.35)$$

où $C_{Lm_1m_2}^{FM}$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan, Y_{Lm_1} sont les harmoniques sphériques vecteurs propres de \mathbf{L}^2 et u_{m_2} sont les vecteurs propres de \mathbf{J}^2 avec :

$$\begin{aligned} u_{-1} &= |1, -1\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}(X - iY) \\ u_0 &= |1, 0\rangle = Z \\ u_1 &= |1, 1\rangle = -\sqrt{\frac{1}{2}}(X + iY) \end{aligned} \quad (1.36)$$

$X = yz, Y = xz$ et $Z = xy$ de la représentation Γ_5^+ (voir le tableau 1.2).

Aussi, le couplage "enveloppe-Bloch" (dernier terme de l'hamiltonien (1.31)) ne couple que les états $\Delta L = 0, \pm 2$ c'est à dire des états ayant la même parité car l'hamiltonien commute avec l'opérateur parité [Efros 1992] et en suivant les règles

d'addition de moments angulaires ($|L-1| \leq F \leq |L+1|$ et $M = m_1 + m_2$), on obtient les solutions générales de l'hamiltonien (1.31) [Baldereschi 1973, Moskalenko 2007] :

$$\begin{aligned}\Psi_{FM}^{F-1, F+1}(r, \theta, \varphi) &= R_F^{F-1}(r) \mathbf{Y}_{FM}^{F-1}(\theta, \varphi) + R_F^{F+1}(r) \mathbf{Y}_{FM}^{F+1}(\theta, \varphi) \quad (F \geq 1) \\ \Psi_{FM}^F(r, \theta, \varphi) &= R_F^F(r) \mathbf{Y}_{FM}^F(\theta, \varphi) \quad (F \geq 1, L = F) \\ \Psi_{00}^1(r, \theta, \varphi) &= R_0^1(r) \mathbf{Y}_{00}^1(\theta, \varphi) \quad (F = 0, L = 1)\end{aligned}\quad (1.37)$$

Ces trois types d'états sont qualifiés de trous mélangés, lourds et légers respectivement. Notons que cette façon de procéder a été utilisée pour d'autres semi-conducteurs que le silicium, en particulier les nanocristaux de CdSe [Efros 1996].

Il faut désormais déterminer les expressions des parties radiales de ces fonctions d'onde. En insérant la fonction d'onde $\psi_{FM}^{F-1, F+1}$ dans l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien (1.33), on obtient le système d'équations suivant pour les fonctions radiales [Boichuk 2010] :

$$\begin{aligned}A \begin{pmatrix} C_1 \mathbf{B}_{F-2}^+ \mathbf{B}_{F-1}^- & C_2 \mathbf{B}_F^- \mathbf{B}_{F+1}^- \\ C_2 \mathbf{B}_F^+ \mathbf{B}_{F-1}^+ & C_3 \mathbf{B}_{F+2}^- \mathbf{B}_{F+1}^+ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_F^{F-1} \\ R_F^{F+1} \end{pmatrix} + (U(r) - E) \begin{pmatrix} R_F^{F-1} \\ R_F^{F+1} \end{pmatrix} &= 0 \\ A(1 - \mu) (\Delta_F R_F^F) + (U(r) - E) R_F^F &= 0 \\ A(1 + 2\mu) (\Delta_1 R_0^1) + (U(r) - E) R_0^1 &= 0\end{aligned}\quad (1.38)$$

dans ces dernières équations, E est l'énergie du trou et les notations suivantes sont introduites :

$$\begin{aligned}\Delta_L &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L(L+1)}{r^2}, \quad \mathbf{B}_L^+ = \frac{d}{dr} - \frac{L}{r}, \quad \mathbf{B}_L^- = \frac{d}{dr} + \frac{L+1}{r} \\ \mu &= \frac{B}{A}, \quad C_1 = 1 + \frac{F-1}{2F+1} \mu, \quad C_2 = -\frac{3\sqrt{F(F+1)}}{2F+1} \mu, \quad C_3 = 1 + \frac{F+2}{2F+1} \mu\end{aligned}\quad (1.39)$$

Les solutions de ces équations nous donnent les fonctions radiales dans et hors du nanocristal :

$$\begin{aligned}\left(R_F^{F-1}\right)^{\text{in}} &= C j_{F-1}(\lambda r/R) + D j_{F-1}(\lambda \beta r/R) \\ \left(R_F^{F+1}\right)^{\text{in}} &= -\sqrt{\frac{F}{F+1}} C j_{F+1}(\lambda r/R) + \sqrt{\frac{F+1}{F}} D j_{F+1}(\lambda \beta r/R) \\ \left(R_F^F\right)^{\text{in}} &= C' j_F(\lambda r/R) \\ \left(R_0^1\right)^{\text{in}} &= C'' j_1(\lambda \beta r/R)\end{aligned}\quad (1.40)$$

$$\begin{aligned}
(R_F^{F-1})^{\text{out}} &= (C_0 + D_0)k_{F-1}(\kappa r/R) \\
(R_F^{F+1})^{\text{out}} &= \left(-\sqrt{\frac{F}{F+1}}C_0 + \sqrt{\frac{F+1}{F}}D_0 \right) k_{F+1}(\kappa r/R) \\
(R_F^F)^{\text{out}} &= C'_0 k_F(\kappa r/R) \\
(R_0^1)^{\text{out}} &= C''_0 k_1(\kappa r/R)
\end{aligned} \tag{1.41}$$

Dans ces dernières équations, les constantes C , D , C' , C'' , C_0 , D_0 , C'_0 et C''_0 sont des constantes de normalisation, j et k sont les fonctions de Bessel (comme pour les électrons) dont les paramètres sont définis par :

$$\begin{aligned}
\lambda &= \sqrt{\frac{ER^2}{A_{\text{in}}\hbar^2(1-\mu)}} \quad \text{avec } E < 0 \\
\kappa &= \sqrt{\frac{-(E+U_{\text{conf}})R^2}{A_{\text{out}}\hbar^2}} \quad \text{avec } E < 0 \\
\beta &= \sqrt{\frac{1-\mu}{1+2\mu}} \quad \text{avec } \mu = \frac{B_{\text{in}}}{A_{\text{in}}}
\end{aligned} \tag{1.42}$$

où A_{in} (B_{in}) et A_{out} (B_{out}) correspondent aux paramètres A (B) définis par les relations (1.32) dans le nanocristal et dans la matrice respectivement, ils se calculent avec les paramètres de Luttinger fournis dans le tableau 1.3. Avant de déterminer les constantes de normalisation, les valeurs propres $\{E\}$ sont déterminées à partir des conditions aux limites dites de Bastard qui impliquent que la fonction enveloppe $R(r)$ et le produit $\mathbf{V}R(r)$ soit continu à travers l'interface, $\mathbf{V} = \frac{1}{i\hbar}[\mathbf{r}, H_{\text{k.p}}]$ étant l'opérateur vitesse [Yu 2010]. Ces conditions se traduisent par la résolution des zéros des 3 équations suivantes pour les états mélangés, lourds et légers respectivement (avec $\nu = A_{\text{out}}/A_{\text{in}}$) [Moskalenko 2007] :

$$\begin{aligned}
&\left\{ \nu\kappa \left[\frac{F-1}{2F-1} \frac{k_{F-2}(\kappa)}{k_{F-1}(\kappa)} + \frac{F}{2F-1} \frac{k_F(\kappa)}{k_{F-1}(\kappa)} \right] j_{F-1}(\lambda) + \left(1 + \frac{F-1}{2F+1}\mu \right) \lambda \left[\frac{F-1}{2F-1} j_{F-2}(\lambda) - \frac{F}{2F-1} j_F(\lambda) \right] \right. \\
&+ \mu \left[\frac{3}{2} \frac{F-1}{2F+1} j_{F-1}(\lambda) + \frac{3F(F+2)}{2F+1} j_{F+1}(\lambda) \right] + \frac{3F}{2F+1} \mu\lambda \left[\frac{F+1}{2F+3} j_F(\lambda) - \frac{F+2}{2F+3} j_{F+2}(\lambda) \right] \left. \right\} \\
&\left\{ \frac{F+1}{F} \nu\kappa \left[\frac{F+1}{2F+3} \frac{k_F(\kappa)}{k_{F+1}(\kappa)} + \frac{F+2}{2F+3} \frac{k_{F+2}(\kappa)}{k_{F+1}(\kappa)} \right] j_{F+1}(\lambda\beta) - \frac{3(F+1)}{2F+1} \mu\lambda\beta \left[\frac{F-1}{2F-1} j_{F-2}(\lambda\beta) - \frac{F}{2F-1} j_F(\lambda\beta) \right] \right. \\
&+ \mu \left[\frac{3(F^2-1)}{2F+1} j_{F-1}(\lambda\beta) + \frac{3}{2} \frac{(F+1)(F+2)}{F(2F+1)} j_{F+1}(\lambda\beta) \right] + \frac{F+1}{F} \left(1 + \frac{F+2}{2F+1}\mu \right) \lambda\beta \left[\frac{F+1}{2F+3} j_F(\lambda\beta) - \frac{F+2}{2F+3} j_{F+2}(\lambda\beta) \right] \left. \right\} \\
&- \left\{ \nu\kappa \left[\frac{F-1}{2F-1} \frac{k_{F-2}(\kappa)}{k_{F-1}(\kappa)} + \frac{F}{2F-1} \frac{k_F(\kappa)}{k_{F-1}(\kappa)} \right] j_{F-1}(\lambda\beta) + \left(1 + \frac{F-1}{2F+1}\mu \right) \lambda\beta \left[\frac{F-1}{2F-1} j_{F-2}(\lambda\beta) - \frac{F}{2F-1} j_F(\lambda\beta) \right] \right. \\
&+ \mu \left[\frac{3}{2} \frac{F-1}{2F+1} j_{F-1}(\lambda\beta) - \frac{3(F+1)(F+2)}{2F+1} j_{F+1}(\lambda\beta) \right] - \frac{3(F+1)}{2F+1} \mu\lambda\beta \left[\frac{F+1}{2F+3} j_F(\lambda\beta) - \frac{F+2}{2F+3} j_{F+2}(\lambda\beta) \right] \left. \right\} \\
&\left\{ -\nu\kappa \left[\frac{F+1}{2F+3} \frac{k_F(\kappa)}{k_{F+1}(\kappa)} + \frac{F+2}{2F+3} \frac{k_{F+2}(\kappa)}{k_{F+1}(\kappa)} \right] j_{F+1}(\lambda) - \frac{3(F+1)}{2F+1} \mu\lambda \left[\frac{F-1}{2F-1} j_{F-2}(\lambda) - \frac{F}{2F-1} j_F(\lambda) \right] \right. \\
&+ \mu \left[\frac{3(F^2-1)}{2F+1} j_{F-1}(\lambda) - \frac{3}{2} \frac{(F+2)(F+2)}{2F+1} j_{F+1}(\lambda) \right] - \left(1 + \frac{F+2}{2F+1}\mu \right) \lambda \left[\frac{F+1}{2F+3} j_F(\lambda) - \frac{F+2}{2F+3} j_{F+2}(\lambda) \right] \left. \right\} = 0
\end{aligned} \tag{1.43}$$

$$(1 - \mu)\lambda \left[\frac{F}{2F+1} j_{F-1}(\lambda) - \frac{F+1}{2F+1} j_{F+1}(\lambda) \right] - \frac{3}{2} \mu j_F(\lambda) + \nu \kappa j_F(\lambda) \left[\frac{F}{2F+1} \frac{k_{F-1}(\kappa)}{k_F(\kappa)} + \frac{F+1}{2F+1} \frac{k_{F+1}(\kappa)}{k_F(\kappa)} \right] = 0 \quad (1.44)$$

$$(1 + 2\mu)\lambda\beta [j_0(\lambda\beta) - 2j_2(\lambda\beta)] k_1(\kappa) + 9\mu j_1(\lambda\beta) k_1(\kappa) + \nu \kappa j_1(\lambda\beta) [k_0(\kappa) + 2k_2(\kappa)] = 0 \quad (1.45)$$

Ainsi il ne reste plus qu'à normaliser les fonctions enveloppes pour les trous sachant que les fonctions $\mathbf{Y}_{FM}^L(\theta, \varphi)$ sont orthonormales. La méthode est identique à celle des électrons dans le cas des trous lourds et légers, en revanche pour les trous mélangés la méthode est un peu plus complexe car la condition de normalisation débouche sur un système d'équations linéaires :

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{F-1}(\kappa) \\ \sqrt{\frac{F+1}{F}} k_{F+1}(\kappa) \\ A_{\text{out}} \left(\frac{dk_{F-1}(\kappa r)}{dr} \right)_{r=R} \end{pmatrix} \quad (1.46)$$

avec

$$\begin{aligned} a_{11} &= j_{F-1}(\lambda) \\ a_{12} &= j_{F-1}(\lambda\beta) \\ a_{13} &= -k_{F-1}(\kappa) \\ a_{21} &= -\sqrt{\frac{F}{F+1}} j_{F+1}(\lambda) \\ a_{22} &= \sqrt{\frac{F+1}{F}} j_{F+1}(\lambda\beta) \\ a_{23} &= \sqrt{\frac{F}{F+1}} k_{F+1}(\kappa) \\ a_{31} &= \left(A_{\text{in}} + \frac{B_{\text{in}}(F-1)}{2F+1} \right) \left(\frac{dj_{F-1}(\lambda r)}{dr} \right)_{r=R} \\ &\quad + \frac{3B_{\text{in}}(F-1)}{(2F+1)2R} j_{F-1}(\lambda) \\ &\quad + \frac{3B_{\text{in}}\sqrt{F(F+1)}}{2F+1} \sqrt{\frac{F}{F+1}} \left(\left(\frac{dj_{F+1}(\lambda r)}{dr} \right)_{r=R} + \frac{F+2}{R} j_{F+1}(\lambda) \right) \\ a_{32} &= \left(A_{\text{in}} + \frac{B_{\text{in}}(F-1)}{2F+1} \right) \left(\frac{dj_{F-1}(\lambda\beta r)}{dr} \right)_{r=R} \\ &\quad + \frac{3B_{\text{in}}(F-1)}{(2F+1)2R} j_{F-1}(\lambda\beta) \\ &\quad + \frac{3B_{\text{in}}\sqrt{F(F+1)}}{2F+1} \sqrt{\frac{F}{F+1}} \left(\left(\frac{dj_{F+1}(\lambda\beta r)}{dr} \right)_{r=R} + \frac{F+2}{R} j_{F+1}(\lambda\beta) \right) \\ a_{33} &= -A_{\text{out}} \left(\frac{dk_{F-1}(\kappa r)}{dr} \right)_{r=R} \end{aligned} \quad (1.47)$$

La résolution de ce système permet d'écrire, grâce à la condition de normalisation :

$$\begin{aligned} D_0 &= \left[\int_0^R \left| a_1 j_{F-1}(\lambda r) + a_2 j_{F-1}(\lambda\beta r) + a_1 \sqrt{\frac{F}{F+1}} j_{F+1}(\lambda r) + a_2 \sqrt{\frac{F+1}{F}} j_{F+1}(\lambda\beta r) \right|^2 r^2 dr \right. \\ &\quad \left. + \int_R^\infty \left| (a_3 + 1) k_{F-1}(\kappa r) - a_3 \left(\sqrt{\frac{F}{F+1}} + \sqrt{\frac{F+1}{F}} \right) k_{F+1}(\kappa r) \right|^2 r^2 dr \right]^{-1/2} \\ C &= a_1 D_0 \\ D &= a_2 D_0 \\ C_0 &= a_3 D_0 \end{aligned} \quad (1.48)$$

On a donc ce qu'il faut pour les trous comme pour les électrons : une expression analytique pour la fonction enveloppe, des équations dont il faut trouver les zéros numériquement pour obtenir les énergies des niveaux électroniques (voir la figure 1.3) et des expressions pour obtenir les constantes de normalisation. Ainsi le coût numérique est limité, ce qui est essentiel lorsqu'on considère un solide à nanocristaux comme nous le verrons dans la partie II. Enfin, à partir de ces résultats, nous obtenons le gap électronique d'un nanocristal en fonction de son rayon (voir la figure 1.4).

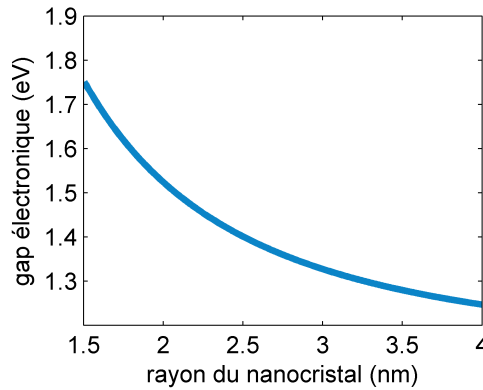


FIGURE 1.4 – Calcul du gap électronique d'un nanocristal sphérique de silicium dans une matrice de SiO_2 en fonction de son rayon (environ égal au gap optique, voir chapitre 2). Les résultats sont comparables à la littérature théorique et expérimentale (photoluminescence) sur le sujet, voir par exemple [Belyakov 2008] et [Bulutay 2007] pour des compilations de résultats de la littérature.

Électrons en Γ_4^-

Pour le calcul des probabilités d'absorption optique, nous aurons besoin de calculer les états électroniques du centre de la zone de Brillouin, c'est à dire au point Γ . Ces états ont la symétrie Γ_4^- et sont donc trois fois dégénérés. On peut donc appliquer exactement le même traitement que pour les trous, seuls les paramètres changent [Prokofiev 2009] : $A = 0.58/m_0$ et $B = -0.85/m_0$ ce qui donne $m_l = -0.45m_0$ et $m_h = 0.35m_0$. Aussi le potentiel de confinement change : $U_{\text{conf}} = 1.03$ eV. Les résultats sont donnés sur la figure 1.5.

Remarque 1 : Dans tout ce qui précède, nous n'avons pas pris en compte l'effet d'un champ électrique extérieur sur le calcul des fonctions d'onde couramment appelé Quantum Confined Stark Effect (QCSE) et pour lequel il existe des résultats numériques [Chang 1998, Sée 2006] comme des résultats expérimentaux optiques [Kulakci 2008] et électriques [Jdira 2008a].

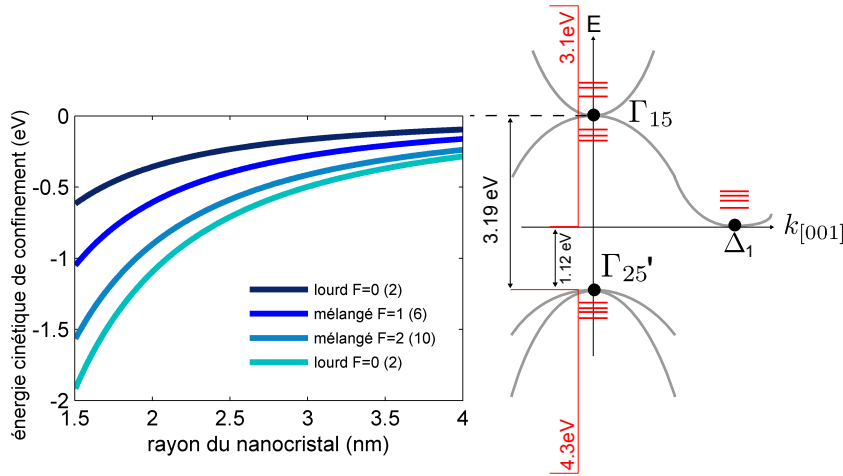


FIGURE 1.5 – Confinement quantique dans un nanocristal sphérique en fonction du rayon pour les états électroniques au centre de la zone de Brillouin par rapport à la structure de bande du silicium massif (à gauche), les valeurs entre parenthèses correspondent à la dégénérescence des niveaux électroniques. Remarque : pour des rayons trop faibles les états du minimum de la bande de conduction (voir la figure 1.3) peuvent avoir une énergie supérieure aux états de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin ce qui n'a pas de sens, on voit là une limite de cette modélisation des états électroniques.

Remarque 2 : La masse effective peut surestimer l'effet du confinement, une masse effective fonction des dimensions du système permettrait de corriger le problème [Nehari 2008].

En conclusion, ce chapitre a permis de synthétiser des résultats essentiels de la littérature pour le calcul des états électroniques (électrons et trous) d'un nanocristal sphérique dans une matrice donnée grâce à la théorie de la fonction enveloppe $k.p$ dans l'approximation isotrope. Le calcul des niveaux d'énergie nécessite de trouver les zéros d'une équation non triviale. On peut alors déterminer les paramètres d'une équation analytique pour limiter le temps de calcul des niveaux électroniques en fonction du rayon du nanocristal (voir l'équation (6.28)). Les formes analytiques des fonctions enveloppes obtenus dans le nanocristal comme dans la matrice permettront de calculer les transitions optiques dans les nanocristaux (voir le chapitre 3) ainsi que les probabilités tunnels entre nanocristaux (voir le chapitre 5).

Électrostatique

Dans le chapitre précédent les niveaux mono-électroniques d'un nanocrystal sphérique de rayon R ont été calculés. Or ce calcul ne prend pas en compte un certain nombre de phénomènes électrostatiques essentiels pour traiter le problème du transport électronique. En effet les niveaux électroniques calculés sont décalés en énergie du fait des interactions électrostatiques entre charges et entre les charges et leur environnement qui ont été négligées. Ce chapitre rappelle donc les résultats de la littérature pour raisonnablement prendre en compte ces phénomènes. Seule une correction de type milieu effectif a été ajoutée pour tenir compte de la proximité des nanocristaux dans un empilement tridimensionnel c'est à dire un solide à nanocristaux. Aussi, le lien est fait avec les modèles capacitifs souvent employés dans la littérature en particulier dans le traitement du blocage de Coulomb.

Sommaire

2.1	Constantes diélectriques	38
2.2	Self-énergie	38
2.3	Répulsion coulombienne	41
2.4	Spectre d'addition et blocage de coulomb	42
2.5	Attraction électron-trou	44

2.1 Constantes diélectriques

Les permittivités données dans le tableau 2.1 sont relatives à des matériaux macroscopiques. Cependant dans le cas qui nous intéresse, le silicium est sous forme de cristaux nanométriques et le SiO_2 est en fait une matrice entourant ces nanocristaux pour former un matériau composite. En effet, la permittivité d'un nanocristal est différente de celle du matériau macroscopique et dépend de son rayon R , en particulier la surface contribue à la décroissance de la permittivité [Delerue 2003]. Pour rendre compte de cette dépendance, nous utilisons le modèle continu [Wang 1994a] :

$$\varepsilon_{\text{in}}(R) = 1 + \frac{\varepsilon_{\text{Si}} - 1}{1 + \left(\frac{1.38}{2R}\right)^{1.37}} \quad (2.1)$$

matériau	constante diélectrique ε_r
SiO_2	3.8
Si	11.7

Tableau 2.1 – Permittivités relatives ε_r macroscopiques des matériaux considérés.

Par ailleurs, dans le problème qui nous intéresse c'est à dire celui des solides à nanocristaux, le nanocristal n'est pas isolé dans une matrice diélectrique, il est à proximité d'autres nanocristaux. Ainsi la constante diélectrique de la matrice peut être remplacée par une constante diélectrique effective. Celle-ci dépend de la concentration de nanocristaux ν suivant l'approximation de milieu effectif de Maxwell-Garnett qui donne de bons résultats pour les concentrations considérées [Merrill 1999] :

$$\varepsilon_{\text{out}}(\nu) = \varepsilon_{\text{matrice}} \frac{\varepsilon_{\text{Si}}(1 + 2\nu) - \varepsilon_{\text{matrice}}(2\nu - 2)}{\varepsilon_{\text{matrice}}(2 + \nu) - \varepsilon_{\text{Si}}(1 - \nu)} \quad (2.2)$$

Remarque : Dans la limite de nanocristaux métalliques ($\varepsilon_{\text{in}} \rightarrow \infty$), l'équation (2.2) devient :

$$\varepsilon_{\text{out}}(\nu) \xrightarrow{\varepsilon_{\text{in}} \rightarrow \infty} \varepsilon_{\text{matrice}} \frac{1 + 2\nu}{\nu - 1} \quad (2.3)$$

2.2 Self-énergie

Dans cette thèse, les équations de Schrödinger et de Poisson ne sont pas résolues de manière auto-cohérente [Sée 2006]. L'approche adoptée est perturbative, ainsi les niveaux mono-électroniques sont décalés à chaque ajout de charge par les interactions électrostatiques.

L'injection d'une charge dans un nanocristal induit une polarisation de l'environnement liée au désaccord entre les constantes diélectriques à l'interface du

nanocristal et de la matrice. L'énergie potentielle V_p d'une charge q en \mathbf{r} créée par une charge q en \mathbf{r}' s'écrit [Lannoo 1995], dans l'approximation du milieu effectif :

$$V_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = q^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}})(n+1)r^n r'^n P_n(\cos\theta)}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{in}}[\varepsilon_{\text{out}} + n(\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}})]R^{2n+1}} \quad (2.4)$$

avec P_n le polynôme de Legendre et θ l'angle entre \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Cette interaction entre la charge et la polarisation qu'elle induit (c'est à dire sa charge image) est une self-énergie liée à la taille finie du système qui, en perturbation au premier ordre et pour un état $|\psi\rangle$, décale l'énergie de la charge par rapport au niveau mono-électronique $|\psi\rangle$ calculé suivant :

$$\Sigma = \frac{1}{2} \langle \psi | V_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}) | \psi \rangle = \frac{1}{2} \int |\psi(\mathbf{r})|^2 V_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d^3r \quad (2.5)$$

Dans la limite où $\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{matrice}} \gg 1$ et pour un état $\psi(\mathbf{r}) = \sin(\pi r/R)/r\sqrt{2\pi R}$ (état de plus basse énergie dans un puit de potentiel infini), le calcul de l'équation (2.5) donne [Lannoo 1995] :

$$\Sigma(R) = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0 R} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{out}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{in}}} \right) + 0.47 \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{in}} R} \left(\frac{\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}} + \varepsilon_{\text{out}}} \right) \quad (2.6)$$

Cette expression, tracée sur les figures 2.1, 2.3 et 2.4, est une bonne approximation comparée à des méthodes plus sophistiquées de type ab-initio ou liaisons-fortes [Delerue 2000]. On utilise ce résultat dans la suite quel que soit l'état électronique considéré.

Remarque : Dans la limite de nanocristaux métalliques ($\varepsilon_{\text{in}} \rightarrow \infty$), l'équation (2.6) devient :

$$\Sigma(R) \xrightarrow{\varepsilon_{\text{in}} \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{out}} R} = \frac{q^2}{2C_s} \quad (2.7)$$

avec la self-capacité C_s qui s'écrit :

$$C_s(R) = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\text{out}} R \quad (2.8)$$

Remarque : La correction apportée en remplaçant $\varepsilon_{\text{matrice}}$ par ε_{out} suivant l'approximation d'un milieu effectif peut être traitée de manière différente en utilisant des capacités mutuelles C_m entre nanocristaux [Quinn 2005, Liu 2010b] (voir la figure 2.2) :

$$\Sigma(R) = \frac{q^2}{2 \underbrace{(C_s + pC_m)}_{C_{\text{tot}}}} \quad (2.9)$$

avec p le nombre de premiers voisins dans un réseau de nanocristaux ($p = 6$ pour un empilement cubique). La self-capacité (c'est à dire la capacité d'un nanocristal

isolé) est $C_s = q^2/2\Sigma$ où $\varepsilon_{\text{matrice}}$ remplace ε_{out} dans l'expression de la self-énergie (2.6) et la capacité mutuelle entre le nanocrystal et ses voisins est :

$$C_m^{\text{NC-NC}}(R) = 2\pi\varepsilon_0 \left(\frac{\varepsilon_{\text{in}}\varepsilon_{\text{matrice}}}{\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{matrice}}} \right) R \ln \left(\frac{2R + d_{\text{NC-NC}}}{d_{\text{NC-NC}}} \right) \quad (2.10)$$

$d_{\text{NC-NC}}$ étant l'épaisseur d'oxyde entre les nanocristaux voisins. Cette méthode semble surestimer la correction liée à la proximité des nanocristaux voisins dans un empilement (voir figure 2.1). En revanche à proximité d'un substrat, l'approche de milieu effectif adoptée est probablement imprécise auquel cas il vaut mieux utiliser l'équation (2.9) avec une capacitance mutuelle telle que [Grinbom 2010] :

$$C_m^{\text{NC-sub}}(R) = 2\pi\varepsilon_0 R \left(\ln \left(\frac{R}{d_{\text{NC-sub}}} \right) + \ln 2 + \frac{23}{20} \right) \quad (2.11)$$

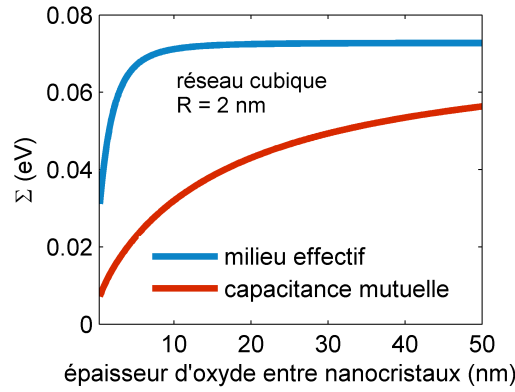


FIGURE 2.1 – Self-énergie Σ en fonction de l'épaisseur d'oxyde séparant les premiers voisins dans un réseau cubique de nanocristaux en utilisant deux modèles différents : l'équation (2.6) en bleu et l'équation (2.9) en rouge.

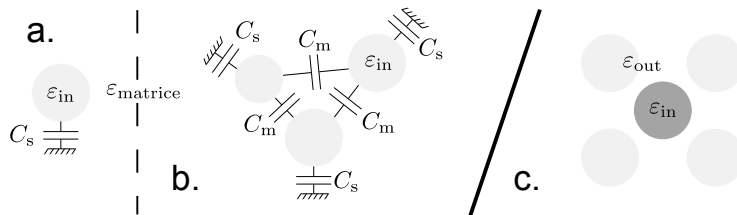


FIGURE 2.2 – Représentation schématique des deux modèles pour le calcul des énergies de charge d'un nanocrystal. a. Modèle capacitif d'un nanocrystal isolé. b. Modèle capacitif de plusieurs nanocristaux côte-à-côte (voir équation (2.9)). c. Modèle d'un environnement effectif utilisé dans cette thèse (voir équation (2.2)).

2.3 Répulsion coulombienne

On vient de voir que l'énergie d'une charge dans un nanocrystal est décalée par rapport au calcul de la structure électronique à un électron effectué au chapitre précédent. Aussi, lorsque deux charges de même signe (électrons ou trous) se trouvent dans un nanocrystal, celles-ci se repoussent par interaction coulombienne. La répulsion coulombienne entre ces charges s'écrit (voir l'équation (4.16)) :

$$E^{e-e} = \langle \psi_1(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}') | V_{e-e}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + V_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \psi_1(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}') \rangle \quad (2.12)$$

où V_{e-e} , qui s'ajoute à V_p , est l'énergie de répulsion coulombienne "directe" d'une charge q en \mathbf{r} créée par une charge q en \mathbf{r}' :

$$V_{e-e}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{in}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.13)$$

En utilisant les mêmes approximations que pour le calcul de la self-énergie (2.6) et avec $\psi_1 = \psi_2$, on obtient [Lannoo 1995] :

$$E^{e-e}(R) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{1}{\epsilon_{out}} + \frac{0.79}{\epsilon_{in}} \right) \quad (2.14)$$

Ce résultat sera, comme pour la self-énergie (2.6), utilisé dans la suite quels que soient les états électroniques considérés. Les calculs sont fournis sur les figures 2.3 et 2.4.

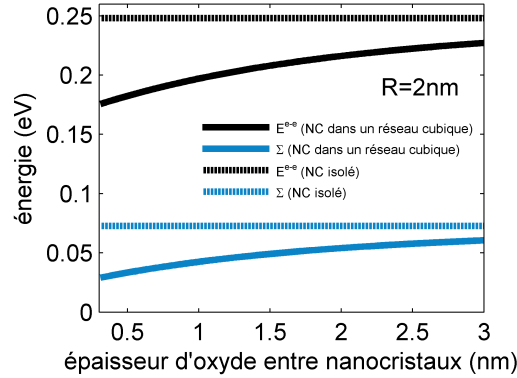


FIGURE 2.3 – Self-énergie Σ et énergie de répulsion coulombienne E^{e-e} en fonction de l'épaisseur d'oxyde séparant les premiers voisins dans un réseau cubique de nanocristaux. Cette dépendance est due à l'utilisation du modèle de milieu effectif.

Remarque : Dans la limite de nanocristaux métalliques ($\epsilon_{in} \rightarrow \infty$), l'équation (2.14) devient :

$$E^{e-e}(R) \xrightarrow{\varepsilon_{in} \rightarrow \infty} \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{out}R} = \frac{q^2}{C_s} \quad (2.15)$$

avec C_s qui est donné par l'équation (2.8). Dans ce cas la répulsion directe entre les charges est totalement écrantée.

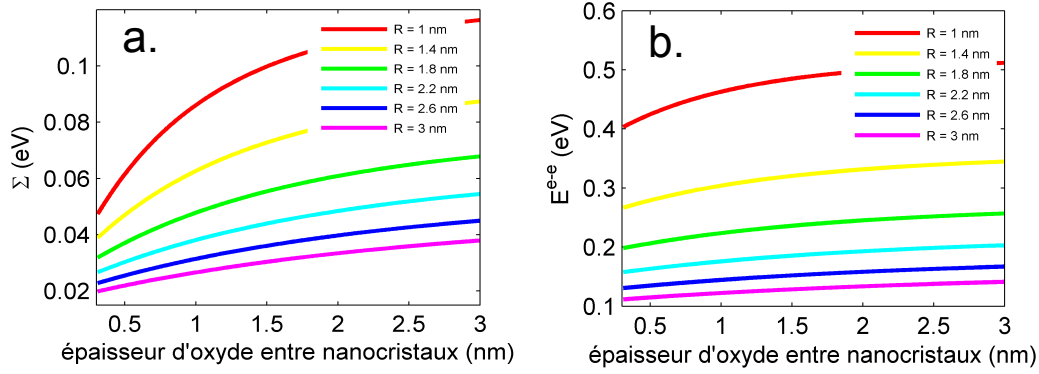


FIGURE 2.4 – Abaqués pour la self-énergie Σ et la répulsion coulombienne E^{e-e} .

2.4 Spectre d'addition et blocage de coulomb

n	E_{tot}	$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \simeq E(n) - E(n-1)$	$\Delta\mu = \mu(n) - \mu(n-1)$
1	Σ	Σ	Σ
2	$2\Sigma + E^{e-e}$	$\Sigma + E^{e-e}$	E^{e-e}
3	$3\Sigma + 3E^{e-e}$	$\Sigma + 2E^{e-e}$	E^{e-e}
4	$4\Sigma + 6E^{e-e}$	$\Sigma + 3E^{e-e}$	E^{e-e}

Tableau 2.2 – Évolution de l'énergie totale E_{tot} (à une constante près), du potentiel chimique μ et de sa variation $\Delta\mu$ en fonction du nombre de charges dans n injectées dans le nanocristal. Dans cet exemple, n est inférieur à la dégénérescence du niveau électronique considéré.

A partir des résultats précédents, on peut calculer l'énergie totale des électrons [Franceschetti 2000] :

$$\begin{aligned} E_{tot} &= E_0 + \sum_i (E_i + \Sigma_i) n_i + \sum_{i<j} E_{ij}^{e-e} n_i n_j \\ &= E_0 + \sum_i (E_i + \Sigma) n_i + \frac{1}{2} E^{e-e} N(N-1) \end{aligned} \quad (2.16)$$

avec $n_i \in \{0, 1\}$ le nombre d'occupation de l'état mono-électronique i (l'énergie d'échange entre deux électrons de spins parallèles étant négligée) et $N = \sum_i n_i$ le nombre total d'électrons dans le nanocristal.

L'influence de la self-énergie Σ et de l'énergie de répulsion coulombienne E_{tot} sur le décalage des niveaux d'énergie calculés dans le chapitre précédent est résumée sur le tableau 2.2 et les figures 2.5 et 2.6.

Remarque : A partir du modèle capacitif présenté précédemment et à la condition que $\Sigma = E^{e-e}/2$ (ce qui est exact dans la limite métallique), on peut réécrire l'équation (2.16) :

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= E_0 + \sum_i E_i n_i + \frac{1}{2C_{\text{tot}}} n_i + \frac{1}{2C_{\text{tot}}} n_i (n_i - 1) \\ &= -\eta e V q_{\text{tot}} + \sum_i n_e E_i^e - \sum_i n_h E_i^h + \frac{1}{2} U q_{\text{tot}}^2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

avec, si l'on prend le schéma STM sur la figure 2.6, $C_{\text{tot}} = e^2/(C_1 + C_2)$, $\eta = C_1/(C_1 + C_2)$, $U = e^2/(C_1 + C_2)$ et $q_{\text{tot}} = n_e - n_h$ avec n_e (n_h) le nombre d'électrons (trous).

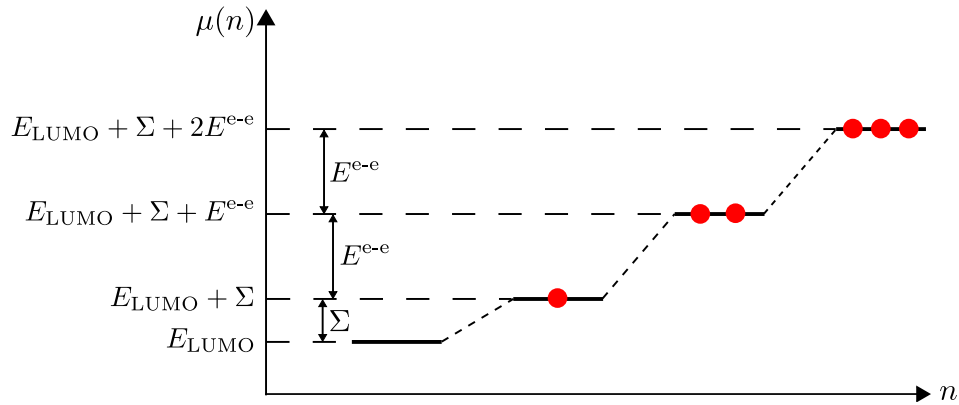


FIGURE 2.5 – Décalage des niveaux électroniques suivant le nombre d'électrons injectés. Notons que dans le cas schématisé le niveau LUMO est au moins trois fois dégénéré. La situation est symétrique pour les trous.

Cette dernière équation se généralise en fait à un réseau de nanocristaux dans la limite métallique (les niveaux d'énergie dans le nanocristal E_i pris égaux à 0) :

$$\begin{aligned}
E_{\text{tot}} &= \frac{1}{2} \mathbf{Q}^+ \mathbf{C}^{-1} \mathbf{Q} + \mathbf{Q}^+ \cdot \mathbf{V}^{\text{ext}} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\text{NC } a,b} Q_a C_{ab}^{-1} Q_b + \sum_{\text{NC } a} Q_a V_a^{\text{ext}}
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Cette dernière équation est très utilisée pour décrire le transport électronique dans des nanostructures métalliques associé à une équation de type $\Gamma_{ab}(\Delta E_{\text{tot}}^{ab})$ et à un algorithme de type Monte-Carlo [Middleton 1993, van der Wiel 2002, Blunt 2007, Šuvakov 2010, Kane 2011] comme nous le verrons dans la partie II. \mathbf{Q} est le vecteur dont chaque élément Q_a est la charge totale q_{tot}^a sur chaque nanocristal a , chaque élément diagonal C_{aa} de la matrice capacitance \mathbf{C} est la capacité totale $C_{aa} = C_{\text{tot}}^a$ de chaque nanocristal a , chaque élément non diagonal de la matrice capacitance est la capacité mutuelle $C_{ab} = C_m^{ab}$ entre deux nanocristaux a et b (l'énergie d'interaction coulombienne sera traitée dans la seconde partie II), enfin \mathbf{V}^{ext} est le vecteur dont chaque élément V_a^{ext} est la potentiel appliqué par les électrodes sur le nanocristal.

2.5 Attraction électron-trou

En utilisant les mêmes approximations que pour le calcul de la self-énergie et de l'énergie de répulsion coulombienne, on peut également calculer l'énergie d'attraction coulombienne (directe et par le biais de la charge image) entre un électron et un trou éventuellement présents dans un nanocristal [Delerue 2004, Lannoo 1995] :

$$E_X(R) = \frac{1.79q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{in}}R} - 0.94 \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{in}}R} \left(\frac{\epsilon_{\text{in}} - \epsilon_{\text{out}}}{\epsilon_{\text{in}} + \epsilon_{\text{out}}} \right) \tag{2.19}$$

Les résultats calculés à partir de cette relation sont fournis sur la figure 2.7. Notons que cette attraction électron-trou a pu être mesurée en spectroscopie tunnel [Swart 2010].

Notons enfin que, dans les nanocristaux de silicium, les self-énergies de l'électron Σ_e et du trou Σ_h compensent l'énergie d'attraction excitonique E_X [Delerue 2000], ainsi le gap optique est sensiblement le même que le gap électronique :

$$E_G^{\text{optique}} = E_G^{\text{le}} + \underbrace{\Sigma_e + \Sigma_h - E_X}_{\simeq 0} \tag{2.20}$$

En conclusion, à partir des résultats de ce chapitre, nous sommes en mesure de calculer les décalages en énergie des niveaux électroniques calculés dans le chapitre précédent liés aux interactions électrostatiques entre charges positionnées sur le

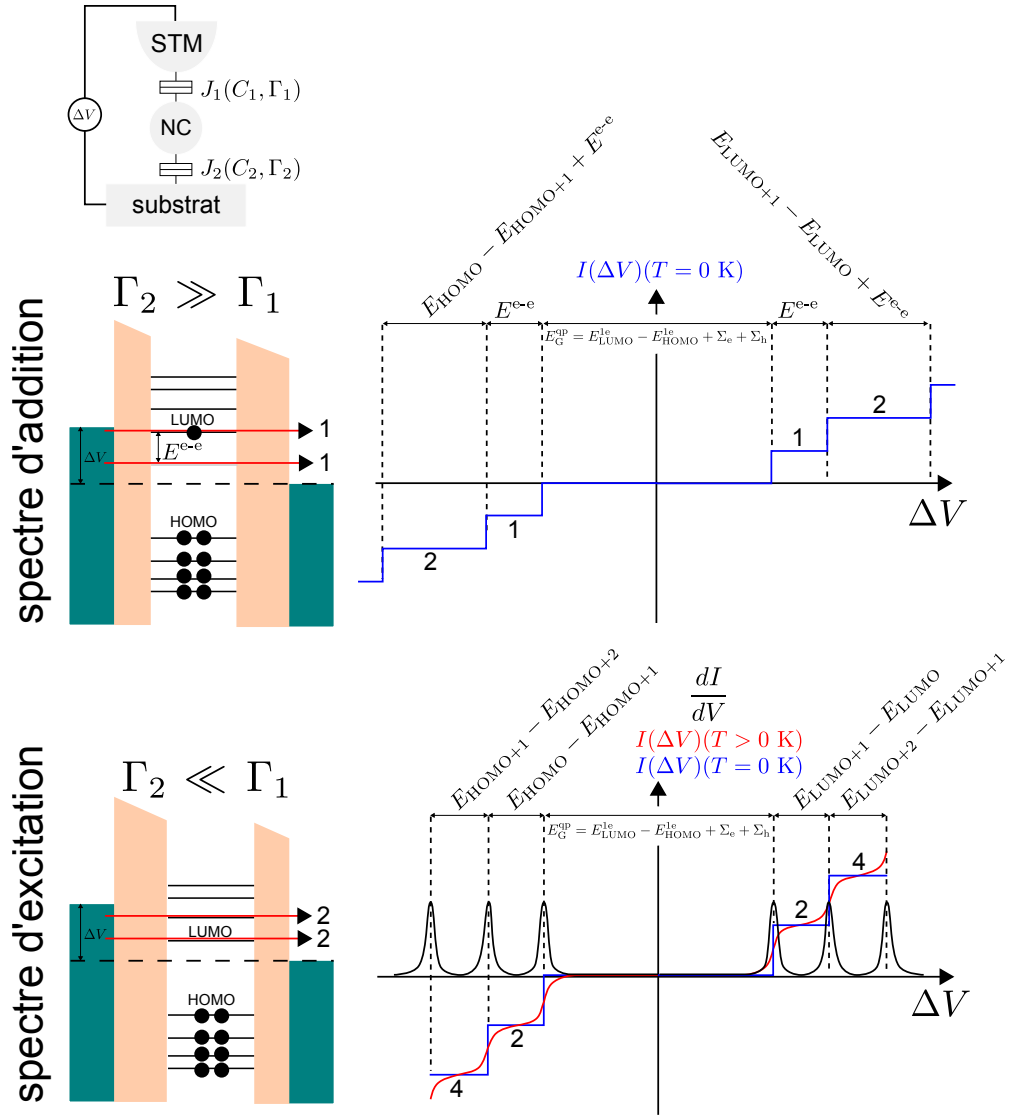


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des spectres d'addition et d'excitation pour un nanocrystal semi-conducteur observé en spectroscopie tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) [Niquet 2001, Banin 1999, Bakkers 2001, Niquet 2002, Liljeroth 2006a]. Sur chaque palier le nombre de charges qui passe à travers le nanocrystal est noté sachant que chaque niveau est dégénéré 2 fois dans cet exemple. Le spectre d'addition est obtenu lorsque $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$ où $\Gamma_{1,2}$ est le taux de transfert tunnel. Dans ce cas les charges s'accumulent dans le nanocrystal et à chaque charge supplémentaire qu'on souhaite faire passer à travers, il faut apporter l'énergie de répulsion coulombienne E^{e-e} en plus de la différence d'énergie entre niveaux électroniques. Notons que dans le cas d'une nanostructure métallique, la densité d'états est continue ainsi il faut juste fournir l'énergie E^{e-e} à chaque charge supplémentaire. On observe donc dans ces conditions le blocage de Coulomb. Le spectre d'excitation est obtenu lorsque $\Gamma_2 \ll \Gamma_1$. Dans ce cas aucune charge ne s'accumule et chaque palier est alors représentatif de la structure électronique.

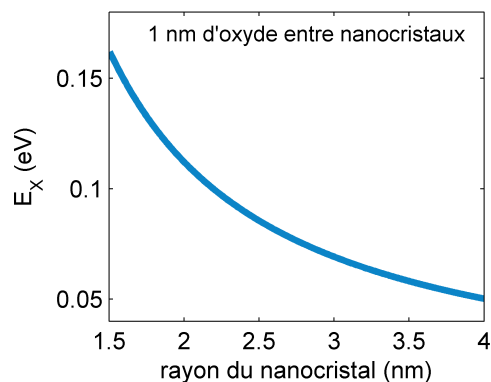


FIGURE 2.7 – Énergie de liaison de l'exciton (paire électron-trou) E_X en fonction du rayon du nanocristal.

même nanocristal ainsi qu'entre les charges et leur environnement. Ces décalages sont ainsi calculés pour chaque nanocristal en fonction de son rayon et de la proximité des autres nanocristaux de manière perturbative c'est-à-dire indépendamment du calcul des états électroniques. Ils sont également supposés indépendants du niveau de charge et de la forme de la fonction d'onde. Nous verrons dans le chapitre 5 comment calculer les interactions électrostatiques entre charges positionnées sur des nanocristaux différents en prenant en compte l'influence d'éventuelles électrodes métalliques de manière à avoir un traitement complet des interactions électron-électron à courte comme à longue distance.

Propriétés optiques

Dans ce chapitre, nous nous attachons à calculer l'absorption assistée par les phonons dans des nanocristaux de silicium dans la mesure où nous nous intéressons à l'application photovoltaïque, c'est à dire à une gamme d'énergie où les processus optiques dominants sont indirects. Les probabilités d'absorption d'un photon assisté par les phonons sont calculées en théorie des perturbations à l'ordre deux : l'interaction électron-photon est décrite dans l'approximation dipolaire et l'interaction électron-phonon est décrite dans l'approximation du potentiel de déformation. C'est donc l'occasion d'introduire des notions importantes, en particulier le principe de Franck-Condon et les recombinaisons aux interfaces dont les probabilités pourront, tout comme les recombinaisons radiatives, être paramétrées à partir de résultats théoriques et expérimentaux de la littérature.

Sommaire

3.1	Transition directe et assistée par les phonons	48
3.2	Absorption et taux de génération	52
3.3	Recombinaison radiative et non-radiative	59

Avant de commencer, rappelons qu'il existe trois types d'interaction du rayonnement avec les électrons (voir figure 3.1)

- l'absorption : l'électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) par absorption d'un photon qui donne son énergie à l'électron.
- l'émission spontanée : l'électron passe de la BC à la BV par émission d'un photon qui récupère l'énergie perdue par l'électron.
- l'émission stimulée : Un premier photon induit le passage de l'électron de la BC à la BV par émission d'un second photon de même énergie et de même phase que le premier.

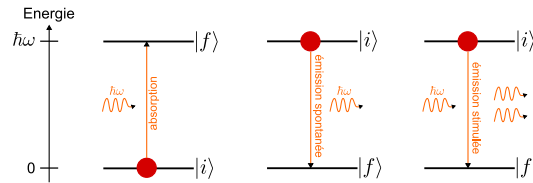


FIGURE 3.1 – Représentation schématique des interactions du rayonnement avec les électrons.

Dans ce chapitre nous nous intéressons uniquement aux deux premières formes d'interaction lumière-matière c'est à dire à l'absorption, qui permet la génération de paires électron-trou, et à l'émission spontanée, responsable parmi d'autres phénomènes de la recombinaison des paires électron-trou. L'émission stimulée [Negro 2003], qui est à la base de l'effet laser, n'est pas décrite dans cette thèse.

3.1 Transition directe et assistée par les phonons

Il existe deux types de semiconducteurs : les semiconducteurs à gap direct et les semiconducteur à gap indirect. Lorsque le gap est dit direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au même point \mathbf{k} , en revanche dans le cas où le semiconducteur est qualifié d'indirect, ils sont situés sur des points \mathbf{k} différents.

Ainsi, dans le cas d'un gap direct et pour un matériau massif, un électron peut passer de la bande de conduction à la bande de valence par absorption ou émission d'un photon à l'énergie de gap optique (voir la figure 3.2). Les transitions directes sont des processus à deux corps (électron-photon) :

$$\begin{cases} |E_{bc} - E_{bv}| = \hbar\omega \\ |\mathbf{k}_{bc} - \mathbf{k}_{bv}| = 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

$\hbar\omega$ étant l'énergie du photon. En revanche, dans le cas d'un gap indirect, pour absorber ou émettre un photon à l'énergie du gap, il faut également émettre ou

absorber un phonon pour respecter la conservation de la quantité de mouvement (voir la figure 3.2). Les processus indirects sont donc des processus à trois corps (électron-phonon-photon) :

$$\begin{cases} |E_{bc} - E_{bv}| = \hbar\omega + \hbar\omega_{ph} \\ |\mathbf{k}_{bc} - \mathbf{k}_{bv}| = \mathbf{q} \end{cases} \quad (3.2)$$

$\hbar\omega$ étant l'énergie du phonon. Dans les équations précédentes nous avons négligé le vecteur d'onde du photon qui est très petit comparé à celui du phonon. Notons que cette contrainte rigoureuse pour un semi-conducteur massif est en partie levée par le confinement quantique qui introduit une incertitude importante sur la quantité de mouvement des états électroniques du nanocristal en vertu du principe d'incertitude d'Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$. Ceci dit les transitions indirectes restent plus fréquentes que les transitions directes [Hybertsen 1994, Kovalev 1998, Delerue 2001, Moskalenko 2007, Belyakov 2008].

En plus de ces règles de conservation, pour qu'une transition optique soit non-nulle, il faut qu'elle respecte certaines règles de sélection qui correspondent à des conditions de symétrie sur les états électroniques comme nous l'expliciterons dans la suite à partir des symétries fournies dans le chapitre 1 concernant la structure électronique.

Enfin, pour calculer ces probabilités de transitions par unité de temps notées Γ , on utilise la règle d'or de Fermi (perturbation dépendant du temps) au premier ordre pour les transitions directes entre un état initial $|i\rangle$ d'énergie E_i et un état final $|f\rangle$ d'énergie E_f :

$$\Gamma_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{op} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (3.3)$$

où H_{op} est l'hamiltonien d'interaction électron-photon. Et on utilise la théorie des perturbations dépendant du temps au deuxième ordre pour les transitions indirectes [Kim 2011] :

$$\Gamma_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n \left| \underbrace{\frac{\langle f | H_{ph} | n \rangle \langle n | H_{op} | i \rangle}{E_n - E_i - \hbar\omega}}_{\text{chemin 1}} + \underbrace{\frac{\langle f | H_{op} | n \rangle \langle n | H_{ph} | i \rangle}{E_n - E_i \pm \hbar\omega_{ph}}}_{\text{chemin 2}} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega \pm \hbar\omega_{ph}) \quad (3.4)$$

où H_{ph} est l'hamiltonien d'interaction électron-phonon, $\hbar\omega$ est l'énergie du photon et $\hbar\omega_{ph}$ est l'énergie du phonon. Dans le calcul que nous ferons par la suite, le terme correspondant au chemin 2 est nul car les états intermédiaires $|n\rangle$ sont dans ce cas occupés (voir la figure 3.2).

Dans ces dernières équations, le delta de Dirac δ garantit la conservation de l'énergie, pourtant les transitions optiques entre niveaux électroniques discrets ne sont

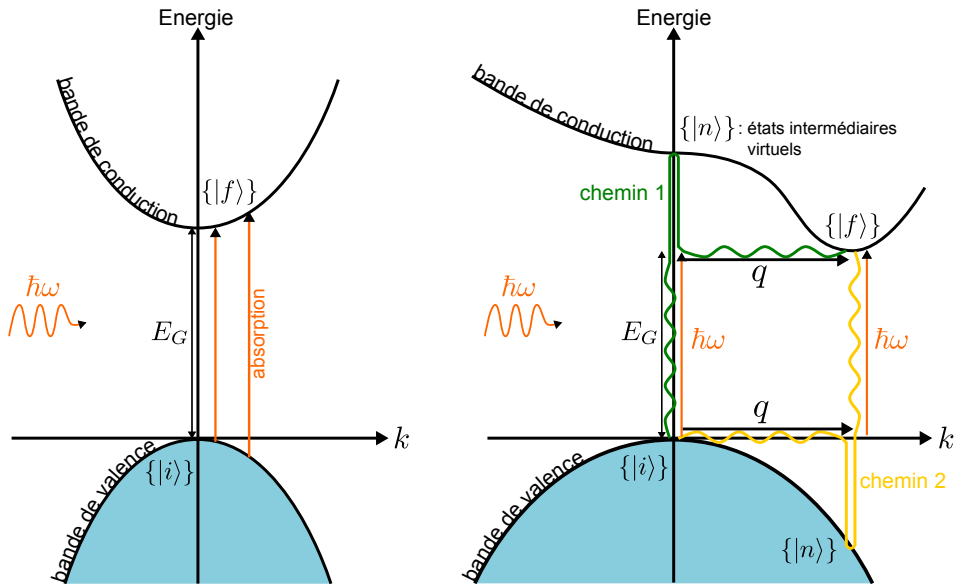


FIGURE 3.2 – Représentation schématique des mécanismes d’absorption directe (à gauche) et indirecte (à droite) dans un semi-conducteur massif. En ce qui concerne le semi-conducteur indirect, l’absorption peut emprunter deux chemins : absorption du photon $\hbar\omega$ et absorption/émission du phonon q de manière cohérente (chemin 1) ou l’inverse (chemin 2).

pas des raies infiniment fines. Dans les nanocristaux de silicium et à température ambiante, un élargissement gaussien a été observé avec une largeur à mi-hauteur entre 100 et 150 meV [Sychugov 2005b, Sychugov 2005a]. Il existe en fait plusieurs phénomènes qui aboutissent à l’élargissement de ces raies optiques. Dans le cas présent, le phénomène prépondérant responsable de cet élargissement est le couplage électron-phonon. Les détails théoriques de ce couplage et de son influence sur l’élargissement des niveaux électroniques seront développés au chapitre 5 qui traite du transport électronique. Lorsque la charge passe d’un état électronique à un autre, par exemple lorsqu’elle passe de l’état HOMO à l’état LUMO après absorption d’un photon, les atomes du réseau se réorganisent suite au changement de potentiel créé par la charge, autrement dit leur position d’équilibre change sous l’influence de la nouvelle position de la charge. Cependant le principe de Franck-Condon stipule qu’une transition électronique se produit suffisamment vite pour qu’elle ait lieu sans modifications des positions des noyaux de l’entité et de son environnement. La transition est dite verticale sur un diagramme de configuration des coordonnées 3.3. C’est donc seulement après l’absorption que la réorganisation des atomes opère par émission de phonons comme résumé sur la figure 3.3. A partir de cette figure et des résultats du chapitre 5, on peut (dans la limite classique) faire les substitutions suivantes pour l’absorption [Delerue 2004] :

$$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega \pm \hbar\omega_{\text{ph}}) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(E_f - E_i - \hbar\omega \pm \hbar\omega_{\text{ph}} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (3.5)$$

avec $\lambda = \sum_j \lambda_j$ (l'indice j fait référence au mode de phonon). Pour l'émission :

$$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \pm \hbar\omega_{\text{ph}} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(E_f - E_i - \hbar\omega) \pm \hbar\omega_{\text{ph}} - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (3.6)$$

Ces expressions introduisent non seulement un élargissement énergétique des raies optiques de largeur à mi-hauteur égale à $4\sqrt{\lambda k_B T \ln 2}$, mais aussi un décalage de ces raies égal à l'énergie de relaxation $\lambda = \sum_j S_j \hbar\omega_j$ (aussi appelée énergie de Franck-Condon) pour l'absorption comme pour l'émission ($\{S_j\}$ sont les facteurs de Huang-Rhys [Huang 1950]). Ainsi l'énergie d'émission est inférieure à l'énergie d'absorption et cette différence est habituellement nommée décalage de Stokes (voir la figure 3.3) [Takagahara 1996, Franceschetti 2003, Puzder 2003] :

$$E_{\text{stokes}} = E_{\text{absorption}} - E_{\text{émission}} = 2\lambda \quad (3.7)$$

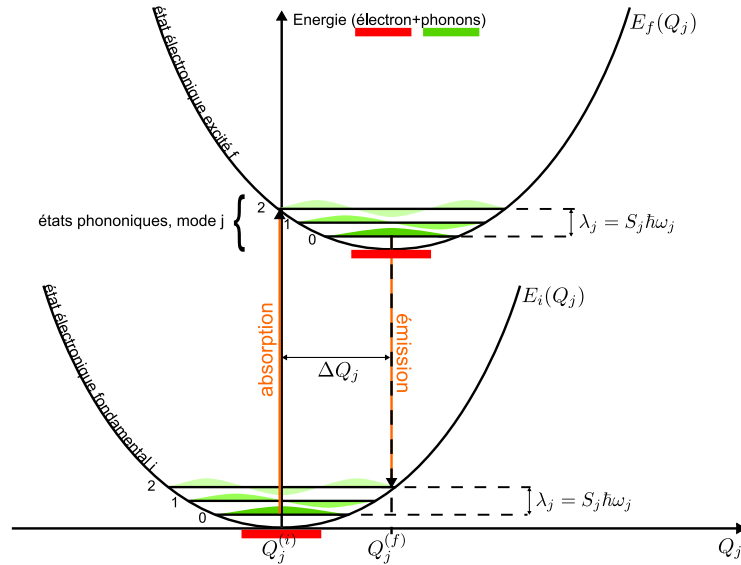


FIGURE 3.3 – Diagramme de configuration du réseau atomique. L'énergie est donnée en fonction de la coordonnée normale Q_j du mode de phonon j , $Q_j^{(i)}$ ($Q_j^{(f)}$) est ici la position d'équilibre des phonons lorsque l'électron est dans son état fondamental (excité), ainsi $\Delta Q_j = |Q_j^{(i)} - Q_j^{(f)}|$. En vert sont représentés les états propres des phonons dans le mode j avec leur nombre d'occupation respectif (voir la figure C.1 de l'annexe C).

3.2 Absorption et taux de génération

La littérature donne plusieurs résultats d'absorption pour des nanocristaux de silicium obtenus expérimentalement [Hernandez 2008, Mirabella 2009] et théoriquement [Hybertsen 1994, Trani 2007, Poddubny 2010]. Les résultats expérimentaux sont difficiles à interpréter car il existe plusieurs incertitudes concernant la taille, la distribution ou encore la densité des nanocristaux de l'échantillon. Aussi les résultats théoriques sont insuffisants, soit ils ne concernent que les transitions directes qui ne deviennent prépondérantes qu'à partir d'une énergie qui se situe autour du gap direct du silicium (3,19 eV) [Poddubny 2010], soit ils se limitent à de tout petits nanocristaux [Hybertsen 1994] ou les deux [Trani 2007]. Dans les deux cas les résultats fournis ne sont pas exploitables tels quels dans le cas d'un matériau pressenti pour absorber la lumière visible du spectre solaire (autour de 1,5 eV, voir la figure 11).

Nous cherchons donc à évaluer l'absorption assistée par les phonons pour des nanocristaux de silicium. Nous utiliserons les résultats du chapitre 1 concernant leur structure électronique. Nous devons aussi dériver les expressions des éléments de matrice contenus dans l'équation (3.4) et utiliser la substitution (3.5).

Nous commençons par l'élément de matrice relatif à l'absorption $\langle n | H_{\text{op}} | i \rangle$. On traite le problème de l'interaction lumière-matière dans un cadre classique où la lumière a la forme d'une onde électromagnétique (et non d'un champ quantique de photon). À partir des équations de Maxwell, la forme d'une onde électromagnétique se propageant dans un milieu de type solide à nanocristaux est :

$$\begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{e}E_0 \sin(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} - \omega t) \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{Q} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\omega} \end{cases} \quad (3.8)$$

On en déduit l'expression du potentiel vecteur défini par $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e} \frac{E_0}{\omega} \cos(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} - \omega t) = \mathbf{e}A_0 \cos(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} - \omega t) \quad (3.9)$$

Ainsi que l'expression du vecteur de Poynting défini par $\mathbf{\Pi} = \frac{\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\mu_0}$:

$$\mathbf{\Pi} = \frac{(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E})\mathbf{Q}}{\omega\mu_0} \quad (3.10)$$

On obtient donc le flux de photons par unité d'aire en divisant la puissance portée par l'onde électromagnétique (par unité d'aire) $|\langle \mathbf{\Pi} \rangle|$ par l'énergie du photon et en sachant que $Q = (\omega/c)n_{\text{op}}$:

$$\Phi = \frac{|\langle \mathbf{\Pi} \rangle|}{\hbar\omega} = \frac{\varepsilon_0 c n_{\text{op}} \omega^2 A_0^2}{2\hbar} \quad (3.11)$$

avec $n_{\text{op}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{out}}}$ calculé à partir de (2.2) où l'on remplace les permittivités statiques par leur équivalent dynamique. Or en présence d'un potentiel vecteur, l'hamiltonien s'écrit [Cohen-Tannoudji 1977] :

$$H = \frac{1}{2m_0}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + V = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V - \frac{q}{m_0}\mathbf{A}\cdot\mathbf{p} + \frac{q^2\mathbf{A}^2}{2m_0} \quad (3.12)$$

Ainsi, en supposant négligeable le dernier terme de l'équation précédente à faible illumination, l'hamiltonien d'absorption s'écrit :

$$H_{\text{op}} \simeq -\frac{q}{m_0}\mathbf{A}\cdot\mathbf{p} = -\frac{qA_0}{2m_0}\mathbf{e}\cdot\mathbf{p} \left(\underbrace{e^{i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}}_{\text{absorption}} + \underbrace{e^{-i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}}_{\text{émission}} \right) \quad (3.13)$$

Ce qui permet de calculer l'élément de matrice pour l'absorption :

$$|\langle n|H_{\text{op}}|i\rangle|^2 = \frac{q^2 A_0^2}{4m_0^2} |\langle n|\mathbf{e}\cdot\mathbf{p}|i\rangle|^2 \quad (3.14)$$

Expression qu'il faut multiplier par un facteur de champ local F^2 qui rend compte de la distribution du champ électrique entre la matrice et les nanocristaux [Delerue 2004] :

$$F = \frac{3n_{\text{out}}^2}{n_{\text{in}}^2 + 2n_{\text{out}}^2} \quad (3.15)$$

De plus, on peut considérer que les photons n'ont pas une direction de propagation \mathbf{e} définie du fait par exemple de leur diffusion dans l'air et/ou dans le matériau (voir l'annexe B en ce qui concerne la diffusion optique dans un solide à nanocristaux). On écrit donc l'élément de matrice comme :

$$|\langle n|H_{\text{op}}|i\rangle|^2 = \frac{q^2 \Phi \hbar F^2}{6m_0^2 \varepsilon_0 c_0 n_{\text{op}} \omega} \sum_{\alpha=x,y,z} |\langle n|p_\alpha|i\rangle|^2 \quad (3.16)$$

Enfin, l'approximation d'un potentiel variant lentement pour la fonction enveloppe par rapport à la fonction de Bloch permet d'écrire :

$$|\langle n|p_\alpha|i\rangle| \simeq |\langle u_n|p_\alpha|u_i\rangle| \int \psi_n^* \psi_i d^3r \quad (3.17)$$

avec $|\langle u_n|p_\alpha|u_i\rangle| = |\langle u_{c,0}|p_\alpha|u_v\rangle| = p_{cv} = 1.05\hbar/a_0$ en Γ [Cardona 1966] dans le cas où la transition est permise par les règles de sélection. Rappelons que $u_n = u_{c,0}$ et $u_i = u_v$ correspondent aux fonctions de Bloch en Γ des électrons et des trous respectivement, et que ψ_n et ψ_i correspondent à leurs fonctions enveloppes (voir la figure 3.4). Cette dernière approximation simplifie considérablement le problème.

Nous passons maintenant au calcul de l'élément de matrice $\langle f|H_{\text{ph}}|n\rangle$. Pour commencer ce calcul de l'émission/absorption d'un phonon, nous utilisons l'hamiltonien d'interaction électron-phonon suivant (voir l'équation (C.44) et [Kim 2011]) :

$$H_{\text{ph}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q},\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho_c\Omega\omega_{\text{ph}}}} D \left(\underbrace{a_{\mathbf{q},\sigma} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}_{\text{absorption}} + \underbrace{a_{\mathbf{q},\sigma}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}_{\text{émission}} \right) \quad (3.18)$$

$\Omega = 4\pi R^3/3$ est le volume du nanocristal, ρ_c est la densité volumique du nanocristal avec $\rho_c = 2.33 \text{ g/cm}^3$ pour le silicium. ω_{ph} est la pulsation du phonon et D est le potentiel de déformation. $a_{\mathbf{q},\sigma}$ et $a_{\mathbf{q},\sigma}^+$ sont les opérateurs d'annihilation et de création respectivement d'un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} et de polarisation σ . Le silicium ayant 2 atomes par maille élémentaire, il y a 6 branches de phonons. Nous ne considérons dans ce qui suit que l'effet des phonons optiques (2 branches optiques transverses (TO) et 1 branche optique longitudinale (LO)) connus pour dominer dans les transitions optiques inter-bandes dans le silicium [Hybertsen 1994, Moskalenko 2007]. Aussi, connaissant la densité d'états des phonons dans les nanocristaux de silicium [Valentin 2008b] reproduite dans l'annexe C, nous pouvons faire le choix de ne considérer que les phonons de vecteur d'onde $|\mathbf{q}| = k_0 = 0.85 \frac{2\pi}{a_0}$ (au nombre de 3) correspondant au vecteur d'onde du minimum de la bande de conduction du silicium (voir le chapitre 1). Aussi nous considérons $\hbar\omega_{\text{LO}}(k_0) \simeq \hbar\omega_{\text{TO}}(k_0) \simeq 60 \text{ meV}$ et nous utilisons un même potentiel de déformation $D = 0,8 \text{ eV/\AA}$ pour ces 3 modes de phonon [Aeberhard 2011]. Enfin, les phonons, qui sont des bosons, suivent la statistique de Bose-Einstein :

$$N_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{k_{\text{B}}T}\right) - 1} \quad (3.19)$$

A 300 K et pour des phonons optiques $N_{\mathbf{q}} = 0,11$. Nous pouvons donc, pour simplifier le problème, négliger l'absorption de phonons. Dans ces conditions, le calcul de l'élément de matrice relatif à l'émission d'un phonon est :

$$|\langle f | H_{\text{ph}} | n \rangle|^2 = \sum_{\mathbf{q},\sigma} \frac{\hbar D^2}{2\rho_c\Omega\omega_{\text{ph}}} (N_{\mathbf{q}} + 1) \delta_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_n + \mathbf{q}} |\langle f | n \rangle|^2 \quad (3.20)$$

Avec (en faisant la même approximation que dans l'équation (3.17))

$$|\langle f | n \rangle|^2 = |\langle u_f | u_n \rangle|^2 \left(\int \phi_f^* \phi_n d^3r \right)^2 \quad (3.21)$$

avec $|\langle u_f | u_n \rangle| = p_{\text{cc}} = 0.75$ [Cardona 1966]. Rappelons que $u_f = u_{c,k_0}$ et ψ_f correspondent à la fonction de Bloch et à la fonction enveloppe des électrons en Δ_1 (voir la figure 3.4).

Nous obtenons au final pour un éclairage monochromatique de pulsation ω :

$$\Gamma_{\text{abs}} = \sum_{i,n,f} \sum_{\mathbf{q},\sigma} \left[\frac{\pi q^2 F^2 \Phi (\sum_{\alpha} |\langle u_n | p_{\alpha} | u_i \rangle|^2) (\int \phi_n^* \phi_i d^3 r)^2 \hbar D^2 (N_{\mathbf{q}} + 1) |\langle u_f | u_n \rangle|^2 (\int \phi_f^* \phi_n d^3 r)^2}{(E_n - E_i - \hbar\omega)^2 m^2 \varepsilon_0 c n_{\text{op}} \omega 6 \rho_c \Omega \omega_{\text{ph}}} \right] \times \frac{1}{\sqrt{4\pi \lambda_f k_B T}} \exp\left(-\frac{(E_f - E_i - \hbar\omega + \hbar\omega_{\text{ph}} + \lambda_f)^2}{4\lambda_f k_B T}\right) \quad (3.22)$$

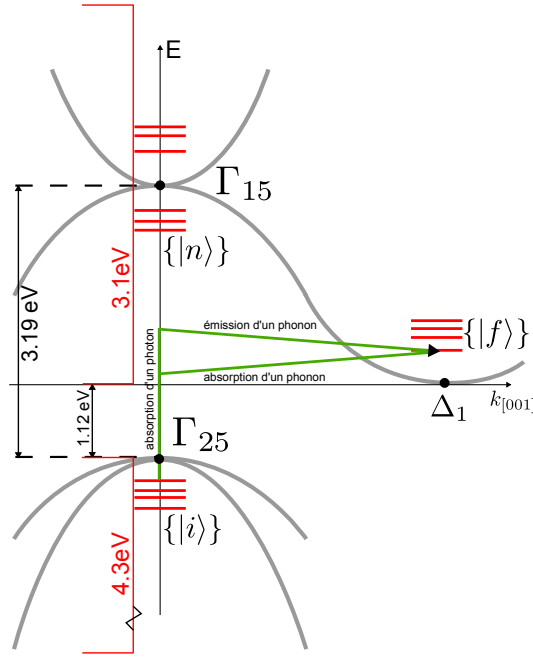


FIGURE 3.4 – Schéma de l'absorption indirecte dans un nanocristal de silicium. La structure électronique est dessinée en gris pour le silicium massif et en rouge pour le nanocristal. Notons que l'absorption d'un phonon est négligée.

De cette équation finale, on peut déduire plusieurs grandeurs très utiles notamment pour faire le lien avec différentes méthodes de caractérisation (par exemple l'absorption et l'ellipsométrie) :

- La section efficace d'absorption d'un nanocristal $\sigma = \Gamma/\Phi$.
- Le coefficient d'absorption $\alpha = N_{\text{NC}}\sigma$ avec N_{NC} la concentration de nanocristaux.
- Le coefficient d'extinction $k_{\text{op}} = \lambda_1\alpha/(4\pi)$ avec $\lambda_1 = 2\pi c/\omega$ la longueur d'onde de la lumière incidente (avant pénétration du solide).
- La partie réelle de la constante diélectrique $\varepsilon' = n_{\text{op}}^2 - k_{\text{op}}^2$.
- La partie complexe de la constante diélectrique $\varepsilon'' = 2n_{\text{op}}k_{\text{op}}$.

Remarque : La force d'oscillateur f_{if} est aussi couramment employée pour caractériser les transitions optiques en spectroscopie :

$$f_{if} = \frac{2m\omega_{if}}{\hbar} |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2 = \frac{2}{\hbar m \omega_{if}} |\langle f | \mathbf{p} | i \rangle|^2 \quad (3.23)$$

Règles de sélection : Les états $|i\rangle$, $|n\rangle$ et $|f\rangle$ possèdent certaines symétries qui nous permettent de déterminer si certains termes de la somme de l'équation (3.22) sont nuls ou non. En particulier, certains des termes $|\langle u_n | p_\alpha | u_i \rangle|^2$ ou $|\langle u_f | u_n \rangle|^2$ sont nuls, il s'agit de règles de sélection que l'on peut évaluer en regardant la parité des termes $\langle u_n | p_\alpha | u_i \rangle$ ou $\langle u_f | u_n \rangle$. Par exemple (voir le tableau 1.2 et les équations (1.36)) :

$$\langle u_1^{(n)} | p_y | u_0^{(i)} \rangle \propto \langle -\sqrt{\frac{1}{2}}(x + iy) | y | xy \rangle \propto -\sqrt{\frac{1}{2}} (\langle x^2 y^2 \rangle + i \langle xy^3 \rangle) \quad (3.24)$$

Le premier terme entre parenthèses de cette dernière équation est non nul car il est pair suivant chaque variable d'espace, le second est nul car il est impair suivant au moins une de ces variables. Cette règle de sélection associée aux résultats de la littérature [Cardona 1966] permet d'éditer les tableaux 3.1 et 3.2. A ces règles de sélections s'ajoutent des règles de sélection sur les fonctions enveloppes dans la mesure où les harmoniques sphériques sont orthonormales. Tout est maintenant disponible pour calculer la section efficace d'absorption dans un nanocristal, les résultats sont donnés dans la figure 3.5.

$ i\rangle$	$ n\rangle$	$\sum_{\alpha=x,y,z} \langle u_n p_\alpha u_i \rangle ^2$
u_{-1}	u_{-1}	p_{cv}^2
u_{-1}	u_0	p_{cv}^2
u_{-1}	u_1	p_{cv}^2
u_0	u_{-1}	p_{cv}^2
u_0	u_0	0
u_0	u_1	p_{cv}^2
u_1	u_{-1}	p_{cv}^2
u_1	u_0	p_{cv}^2
u_1	u_1	p_{cv}^2

Tableau 3.1 – Règle de sélection pour les transitions optiques entre les états de Bloch initiaux (bande de valence) et les états de Bloch intermédiaires (bande de conduction au milieu de la première zone de Brillouin).

On peut alors calculer pour chaque nanocristal de rayon R le taux de génération Γ_G sous illumination Air Mass 1.5 (donnée dans la figure 3.6) à partir de l'équation :

$$\Gamma_G = \int \sigma(\lambda_1) \Phi(\lambda_1) d\lambda_1 \quad (3.25)$$

$ n\rangle$	$ f\rangle$	$ \langle u_f u_n \rangle ^2$
u_{-1}	u_{-1}	$p_{cc}^2/2$
u_{-1}	u_0	$p_{cc}^2/2$
u_{-1}	u_1	0
u_0	u_{-1}	0
u_0	u_0	0
u_0	u_1	$p_{cc}^2/2$
u_1	u_{-1}	$p_{cc}^2/2$
u_1	u_0	$p_{cc}^2/2$
u_1	u_1	0

Tableau 3.2 – Règle de sélection pour les transitions entre les états de Bloch intermédiaires (bande de conduction au milieu de la première zone de Brillouin) et les états de Bloch finaux (minimum de la bande de conduction).

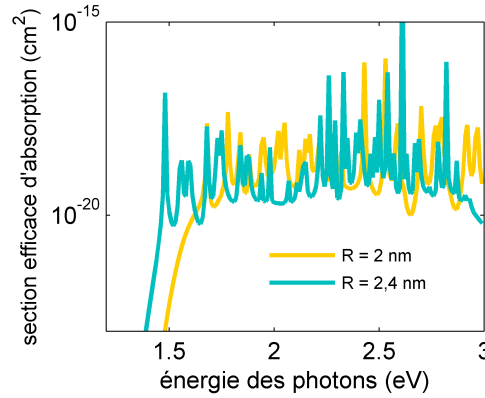


FIGURE 3.5 – Section efficace d'absorption pour deux rayons de nanocristaux. Notons que plus le nanocristal est petit, plus le seuil d'absorption se situe à une énergie élevée du fait du confinement quantique. Aussi on remarque qu'il faudrait calculer plus d'états électroniques pour obtenir l'absorption autour de 3 eV des nanocristaux de 2,4 nm de rayon.

Nous obtenons alors les résultats de la figure 3.7. Nous pouvons remarquer que le taux de génération est très fortement dépendant du rayon du nanocristal. En fait les nanocristaux ont une densité d'états discrète, il faut donc que l'énergie des niveaux électroniques coïncide avec le spectre solaire. Ceci dit, les hypothèses employées pour le calcul de la structure électronique amplifie la dégénérescence des niveaux électroniques d'un nanocristal qui sont en réalité plus éclatés. En effet, certaines hypothèses comme la sphéricité des nanocristaux ou l'isotropie du cristal tendent à concentrer les niveaux électroniques sur certains niveaux d'énergie d'où la forte dégénérescence de ces niveaux (voir les figures 1.3 et 1.5). Il devient donc difficile de faire la différence entre la réalité physique et l'influence des hypothèses employées

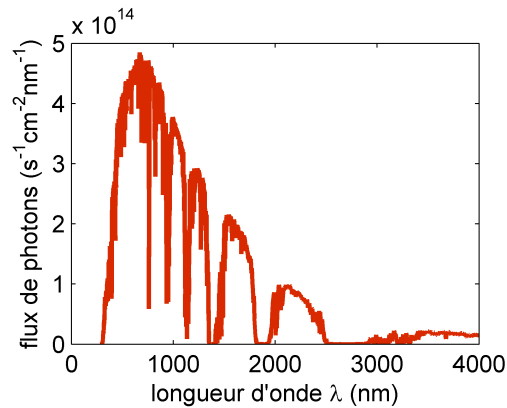


FIGURE 3.6 – Flux de photons sous éclairage Air Mass 1.5 en fonction de la longueur d'onde des photons incidents.

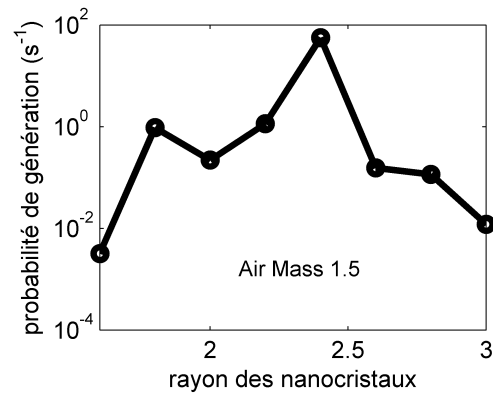


FIGURE 3.7 – Taux de génération par nanocristal sous éclairage AM1.5 en fonction du rayon du nanocristal.

concernant cette forte dépendance du taux de génération avec le rayon du nanocristal.

Cependant, malgré la difficulté liée à l'incertitude sur les paramètres expérimentaux (taille et densité de nanocristaux par exemple) nous pouvons noter que des résultats expérimentaux font état d'une section efficace d'absorption autour de 10^{-18} cm^2 pour une longueur d'onde d'illumination de 650 nm et un rayon de 2 nm environ [Daldosso 2006] ce qui semble raisonnablement en accord avec les résultats théoriques présentés ici. Enfin, ces résultats montrent que l'absorption des nanocristaux de silicium n'est pas franchement meilleure que celle du silicium, on peut faire l'hypothèse que le confinement quantique, qui améliore la probabilité des transitions optiques, est compensée par la nature discrète de la densité d'états et par la concentration limitée des nanocristaux dans un solide à nanocristaux.

Aussi, les résultats de la diffusion de la lumière nous montrent qu'elle est plus efficace que l'absorption (voir l'annexe B), on peut donc penser que le chemin parcouru par la lumière avant d'être absorbée sera tortueux ce qui pourrait avoir un impact sur l'absorption. Pour évaluer l'impact de la diffusion sur l'absorption, nous avons simulé le transport de la lumière dans l'annexe B.

Remarque : Il est possible de créer plusieurs excitons à chaque absorption d'un photon dans les semiconducteurs et dans les nanocristaux de silicium en particulier [Beard 2007, Timmerman 2011]. Ce phénomène est appelé "Carrier Multiplication". Ce phénomène encore largement débattu est souvent présenté comme pouvant donner naissance à des cellules photovoltaïques très performantes. Si l'efficacité de ce phénomène était de 100 % il pourrait avoir un impact important sur l'efficacité d'une cellule solaire [Nair 2011], or il semble que ce ne soit pas le cas [Delerue 2010]. Et pour générer deux excitons, il faudrait un photon d'énergie $> 2E_g$ qui est peu présent dans le flux de photons du spectre solaire en ce qui concerne le silicium.

3.3 Recombinaison radiative et non-radiative

Les recombinaisons radiatives, c'est à dire la luminescence des nanocristaux peut être observée expérimentalement afin de déterminer le gap optique du matériau en photoluminescence ou en électroluminescence par exemple. Depuis les travaux de Canham qui ont montré une luminescence des nanostructures de Si [Canham 1990], en l'occurrence dans le silicium poreux, de nombreuses études (si nombreuses qu'il est quasi impossible d'en faire la liste!) ont porté sur la luminescence des nanocristaux de silicium en photoluminescence parmi lesquelles [Kovalev 1998, Valenta 2002, Delerue 2006].

De nombreux travaux se sont concentrés sur l'influence de l'interface entre le nanocristal et l'oxyde sur les propriétés de luminescence des nanocristaux de silicium, parmi lesquels [Kanemitsu 1997, Wolkin 1999, Daldosso 2003, Wang 2005, Zimina 2006, Matin 2008, Godefroo 2008, Sykora 2008, Dohnalova 2009] et enfin [Romanyuk 2010, Pereira 2011]. Ces travaux permettent de révéler l'importance de la chimie de l'interface entre la nanostructure et l'environnement sur les propriétés optiques et/ou électriques. Ces études sont essentielles pour comprendre le matériau dans son ensemble (nano-objet/interface/assemblage), elles montrent que la zoologie des défauts aux interfaces est importante et qu'elle dépend largement des conditions de synthèse du matériau. Ainsi le taux de recombinaison dans un nanocristal Γ_R est :

$$\Gamma_R = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{non-rad}} \quad (3.26)$$

Les recombinaisons radiatives peuvent donc être dominées par les recombinaisons non-radiatives liées aux états d'interface ce qui peut considérablement réduire les

performances du matériau pour une cellule solaire. En effet la nano-structuration du matériau entraîne inévitablement une explosion de la surface spécifique du matériau qui varie comme l'inverse de la taille des nanocristaux.

Nous négligerons la présence des états d'interface dans la deuxième partie de cette thèse qui concerne le transport électronique. Ce choix délibéré est rendu nécessaire, du moins dans un premier temps, pour simplifier le problème du transport électronique. Ce n'est que dans un second temps, après avoir bien compris le transport sans défauts, que l'ajout de ces derniers et leur influence sur le transport sera nécessaire pour prendre en compte le piégeage/dépiégeage des charges. Notons aussi que nous négligeons les défauts de l'oxyde (voir par exemple [Skuja 2005]).

En ce qui concerne les propriétés optiques, dans le cas de la recombinaison radiative, le processus est le même que pour l'absorption, mais le mécanisme étant dans ce cas spontané, la dérivation de l'élément de matrice $\langle n | H_{\text{op}} | i \rangle$ est différente, aussi on ne se préoccupe que de la transition entre l'état initial LUMO et l'état final HOMO. Nous n'en ferons pas la démonstration, nous utiliserons directement les résultats théoriques fournis dans la littérature [Delerue 2001, Moskalenko 2007, Belyakov 2008].

Pour les recombinaisons non-radiatives essentielles comme nous l'avons souligné plus haut, on peut soit s'appuyer sur les résultats expérimentaux soit sur les résultats théoriques concernant les liaisons pendantes à l'interface [Delerue 1993] ou les recombinaisons par effet Auger [Mahdouani 2009, Robel 2009].

Enfin, en annexe est présentée une méthode originale pour caractériser la durée de vie des paires électron-trou autrement qu'en utilisant la photoluminescence résolue en temps.

Remarque : Un phénomène très étudié ces dernières années et aussi très controversé est le phénomène de clignotement (blinking en anglais) qui concerne tous les émetteurs nanométriques [Stefani 2009] et qui a pu être évité récemment [Wang 2009, Spinicelli 2009], qui signifie que la luminescence du nanocristal s'allume et puis s'éteint par intermittence. Elle s'observe donc aussi pour les nanocristaux de silicium [Sychugov 2005b, Bruhn 2011] et explique potentiellement la nature de la luminescence de ces derniers [Dunn 2009].

En conclusion, nous avons pu déterminer dans ce chapitre le coefficient d'absorption d'un solide à nanocristaux de silicium. Ce résultat est essentiel dans la mesure où l'épaisseur du matériau absorbant d'une cellule photovoltaïque est conditionnée par sa capacité à absorber la lumière. Or, une faible épaisseur présente deux avantages : les coûts de fabrication sont réduits car la quantité de

matière nécessaire est minimisée et les porteurs doivent parcourir une plus petite distance pour atteindre les électrodes d'où une meilleure collecte des charges générées. En l'occurrence, nous avons montré que l'absorption dans un solide à nanocristaux de silicium est proche de celle du silicium massif ce qui implique une épaisseur de plusieurs centaines de μm . Il reste, dans le cadre de l'application photovoltaïque, à déterminer le temps de vie et la mobilité des porteurs.

Deuxième partie

Transport électronique dans les
solides à nanocristaux

Les régimes de transport électronique

Le transport électronique dans les nanocristaux est un sujet largement traité dans la littérature. En effet les nanocristaux ayant été envisagés dans de nombreux dispositifs (voir l'introduction générale), ils font l'objet d'une vaste littérature théorique comme expérimentale. Par ailleurs, et contrairement aux matériaux massifs, les nanocristaux constituent en quelque sorte un système modèle pour explorer les régimes de transport électronique. Les matériaux employés, la géométrie choisie, la concentration de charges, le désordre etc... de nombreux paramètres peuvent faire basculer le matériau d'un type de comportement électrique à un autre. La vocation de ce chapitre est d'introduire les différents formalismes qui servent à décrire le transport électronique dans les nanocristaux et les relations qu'ils entretiennent.

Sommaire

4.1	Le transport électronique dans le silicium massif	66
4.2	Transport dans les solides à nanocristaux : fort couplage électronique	69
4.3	Transport dans les solides à nanocristaux : faible couplage électronique	75
4.3.1	Le hopping	77
4.3.2	La percolation	82

Pour commencer, rappelons que lorsque les contraintes appliquées à un système changent, par exemple lorsqu'on impose un champ électrique ou un gradient de température, le système se trouve hors-équilibre. Le système répond alors en étant traversé par un flux (de charges dans le premier exemple), il est le siège de phénomènes de transport. A l'instant où la contrainte est appliquée au système, le régime de flux est d'abord transitoire puis finit par atteindre un régime permanent. Enfin si ces contraintes sont supprimées, le système retourne à l'équilibre suivant un processus de relaxation irréversible.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons au transport électronique en particulier, c'est à dire au flux de charges traversant le système formé par un empilement de nanocristaux semi-conducteurs lorsqu'une différence de potentiel, qui se traduit par un champ électrique, est appliquée par des électrodes métalliques. Aussi, nous ne nous intéressons qu'au régime permanent dans la mesure où l'application photovoltaïque n'impose quasiment aucune contrainte sur les temps de commutation.

Pour décrire ce flux, il existe une grande variété de modèles qui sont plus ou moins appropriés suivant le système et les conditions de fonctionnement. Les cellules solaires étant majoritairement faites en silicium cristallin, nous rappellerons d'abord le modèle de transport employé pour décrire ces cellules de première génération pour mieux saisir les différences avec le transport électronique dans les nanocristaux. Nous passerons donc ensuite au transport dans les solides à nanocristaux. D'abord lorsqu'ils sont fortement couplés, c'est à dire lorsqu'on ne peut pas décrire le solide comme une collection de nanocristaux quasiment isolés les uns des autres mais uniquement comme un ensemble indissociable. Enfin lorsqu'il sont faiblement couplés c'est à dire lorsqu'ils sont en quelque sorte isolés les uns des autres. Nous introduisons dans cette dernière section le transport électronique par saut (hopping) et les phénomènes de percolation.

4.1 Le transport électronique dans le silicium massif

En micro-électronique, le fonctionnement électrique des dispositifs (MOSFET ou PV) est essentiellement simulé grâce au modèle de dérive-diffusion. Ce modèle est un modèle continu qui découle de l'équation semi-classique de transport de Boltzmann [Martinie 2009]. Sans démontrer ce lien ni les hypothèses sous-jacentes, nous allons nous contenter de rappeler très brièvement le modèle de dérive-diffusion [Sze 2007].

Modèle de dérive-diffusion : Le modèle de Drude, à la base du modèle de dérive-diffusion, fait les hypothèses suivantes :

- Les électrons (trous) sont des particules classiques et indépendantes de charge $-e$ (e) et de masse effective m_e^* (m_h^*) qui sont accélérées par le champ électrique

\mathbf{E} en se déplacent dans des bandes d'énergie permises.

- Chaque porteur de charge subit des collisions (avec des phonons ou des impuretés) après un temps τ moyen de libre parcours moyen donnant naissance à une résistivité du matériau.

Ces hypothèses sont justifiées par le fait que le matériau massif d'une cellule de première génération est grand par rapport à l'extension du paquet d'onde électronique, ce qui n'est pas le cas d'un nanocristal. Dans ces conditions on obtient pour la loi d'Ohm :

$$\begin{cases} \mathbf{j}_{\text{dérive}}^e = \sigma_e \mathbf{E} = \frac{e^2 n_e \tau}{m_e^*} \mathbf{E} = -\frac{e^2 n_e \tau}{m_e^*} \nabla V \\ \mathbf{j}_{\text{dérive}}^h = \sigma_h \mathbf{E} = \frac{e^2 n_h \tau}{m_h^*} \mathbf{E} = -\frac{e^2 n_h \tau}{m_h^*} \nabla V \end{cases} \quad (4.1)$$

avec la conductivité de Drude :

$$\sigma_{e,h} = \frac{e^2 n_{e,h} \tau}{m_{e,h}^*} \quad (4.2)$$

où n_e (n_h) est la concentration d'électrons (de trous). La mobilité s'écrit donc :

$$\mu_{e,h} = \frac{\sigma_{e,h}}{en_{e,h}} = \frac{e\tau}{m_{e,h}^*} \quad (4.3)$$

avec τ qui est donné de manière approchée par la règle de Matthiessen :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{phonons}}} + \frac{1}{\tau_{\text{défauts}}} + \dots \quad (4.4)$$

En plus du courant de dérive, dès qu'un gradient de concentration de charges n apparaît, un courant de diffusion tend à rééquilibrer cette concentration suivant la loi de Fick :

$$\begin{cases} \mathbf{j}_{\text{diffusion}}^e = eD_e \nabla n_e \\ \mathbf{j}_{\text{diffusion}}^h = -eD_h \nabla n_h \end{cases} \quad (4.5)$$

où D_e (D_h) est la constante de diffusion des électrons (des trous). On obtient alors le courant total de chaque type de porteurs comme la somme du courant de dérive et de diffusion $\mathbf{j} = \mathbf{j}_{\text{dérive}} + \mathbf{j}_{\text{diffusion}}$:

$$\begin{cases} \mathbf{j}_e = -en_e \mu_e \nabla V + eD_e \nabla n_e \\ \mathbf{j}_h = -en_h \mu_h \nabla V - eD_h \nabla n_h \end{cases} \quad (4.6)$$

Le courant total dans le semi-conducteur est ainsi la somme du courant d'électrons et du courant de trous $\mathbf{J} = \mathbf{j}_e + \mathbf{j}_h$.

En utilisant la distribution de Boltzmann, on définit le potentiel chimique $\bar{\mu}$ des porteurs comme (on fait ici l'hypothèse que chaque type de porteur, électron et

trou, est localement à l'équilibre même si le dispositif dans son ensemble est hors équilibre) :

$$\begin{cases} n_e = N_e \exp\left(\frac{\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_0}{k_B T}\right) = N_D \exp\left(\frac{\bar{\mu}_e - E_c}{k_B T}\right) \Rightarrow \bar{\mu}_e = \bar{\mu}_0 + k_B T \ln \frac{n_e}{N_e} \\ n_h = N_h \exp\left(\frac{\bar{\mu}_0 - \bar{\mu}_h}{k_B T}\right) = N_A \exp\left(\frac{E_v - \bar{\mu}_h}{k_B T}\right) \Rightarrow \bar{\mu}_h = \bar{\mu}_0 - k_B T \ln \frac{n_h}{N_h} \end{cases} \quad (4.7)$$

avec $N_{e,h}$ la concentration de porteurs à l'équilibre pour le semi-conducteur intrinsèque lorsque le potentiel chimique $\bar{\mu}_0$ se trouve au milieu du gap électronique et $N_{D,A}$ la concentration de dopants (Donneurs et Accepteurs). $\bar{\mu}_e$ ($\bar{\mu}_h$) est appelé le quasi-niveau de Fermi des électrons (des trous). En utilisant la relation d'Einstein reliant le coefficient de diffusion D à la mobilité μ , $D_{e,h} = \frac{\mu_{e,h} k_B T}{e}$, on obtient à partir des relations précédentes :

$$\begin{cases} \mathbf{j}_e = \mu_e n_e \nabla(\bar{\mu}_e) \\ \mathbf{j}_h = \mu_h n_h \nabla(\bar{\mu}_h) \end{cases} \quad (4.8)$$

Dans ces équations, $\bar{\mu}$ est aussi appelé le potentiel électrochimique des porteurs ($\bar{\mu} = qV + \text{potentiel chimique}$). On remarque que le courant est conditionné par un gradient de potentiel électrochimique.

Couplage avec l'équation de Poisson, électrostatique : En plus du champ électrique imposé par l'extérieur au système, les différences de concentration de charges positives et négatives au sein même du matériau induisent un champ électrique qu'on détermine à partir de l'équation de Poisson :

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\varepsilon} = -\frac{e(n_h - n_e + N_D - N_A)}{\varepsilon} \quad (4.9)$$

où ρ correspond à la densité de porteurs libres et ε correspond à la permittivité électrique du matériau.

Les équations de continuité donnent (en chaque point de l'espace \mathbf{r}) :

$$\begin{cases} \frac{\partial n_e}{\partial t} = G_e - R_e + \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j}_e \\ \frac{\partial n_h}{\partial t} = G_h - R_h - \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j}_h \end{cases} \quad (4.10)$$

avec G le taux de génération et R le taux de recombinaisons. Notons que dans le cas du régime permanent, on impose $\frac{\partial n_{e,h}}{\partial t} = 0$.

Cette brève présentation du transport électronique dans une cellule de première génération arrive à son terme, il ne reste plus qu'à résoudre le système d'équations couplées précédent (4.10) avec (4.6) et avec l'équation de Poisson (4.9) pour obtenir la caractéristique électrique d'un dispositif. Ceci se fait notamment grâce à la

méthode numérique des éléments finis. Nous passons maintenant à la description du transport électronique dans un solide à nanocristaux.

4.2 Transport dans les solides à nanocristaux : fort couplage électronique

Lorsque les nanocristaux sont suffisamment proches les uns des autres ou que la température est suffisamment faible, il est possible d'atteindre un régime électronique dit de fort couplage [Liljeroth 2006b, Williams 2009, Lee 2011]. Dans ce régime, les fonctions d'onde électroniques de l'ensemble des nanocristaux ne sont pas celles des nanocristaux isolés les uns des autres, ces états électroniques sont fortement couplés et donnent naissance à des états délocalisés sur les nanocristaux. C'est l'analogie de la liaison chimique où l'orbitale moléculaire, qui est formée par le couplage des orbitales atomiques, est délocalisée sur tous les atomes. On parle d'ailleurs de molécules à nanocristaux [Krenner 2005, Koole 2006]. Les états électroniques des nanocristaux forment dans ce cas des bandes d'énergie permises [Jiang 2006], appelées parfois mini-bandes, comme les états électroniques des atomes dans un solide. On obtient en fait l'analogie de la figure 4 de l'introduction en remplaçant les atomes par des nanocristaux. On dit aussi que les nanocristaux forment un super-réseau. Dans ce régime également, les électrons, ou plutôt les ondes électroniques, passent d'un nanocristal à un autre sans avoir nécessairement perdu la mémoire de leur phase. Dans ces conditions le transport électronique est qualifié de quantique dans la mesure où les fonctions d'onde électroniques peuvent interférer. Autrement dit, la longueur de cohérence de l'onde électronique est supérieure à la distance entre nanocristaux.

Un critère simple permet de savoir dans quel régime on se situe : lorsque $h\Gamma \gg k_B T$ on se trouve en régime de fort couplage où Γ est la fréquence de saut tunnel entre nanocristaux voisins [Vanmaekelbergh 2005]. Dans le cas opposé qu'on précisera dans la section suivante, $h\Gamma \ll k_B T$, on se trouve dans la limite où le couplage électronique est qualifié de faible. Nous verrons par la suite que c'est ce dernier régime qui est pertinent en ce qui concerne le transport dans un solide à nanocristaux de silicium dans une matrice de SiO_2 .

Ceci dit, pour aller plus loin dans la discussion du transport électronique dans un réseau de nanocristaux en général, il est nécessaire d'introduire le formalisme de la seconde quantification. Ce formalisme, équivalent à celui dit de première quantification, est approprié lorsque le nombre de particules en interaction augmente et que ce même nombre est variable.

Le formalisme de la seconde quantification : De manière générale, l'hamiltonien en première quantification d'un système à plusieurs particules s'écrit :

$$H = \underbrace{\sum_i H_1(\mathbf{r}_i)}_{\text{observables à 1 corps}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i,j \neq i} H_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}_{\text{observables à 2 corps}} \quad (4.11)$$

Le même hamiltonien en seconde quantification s'écrit [Bruus 2004] :

$$H = \int \Psi^\dagger(\mathbf{r}) H_1(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \Psi^\dagger(\mathbf{r}') H_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}') d^3r d^3r' \quad (4.12)$$

où l'opérateur de champ $\Psi(\mathbf{r})$ est défini par :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r}) c_i \quad (4.13)$$

Dans cette définition, $\{\psi_i\}$ est en fait l'ensemble des états propres de l'équation (4.11) et c_i est l'opérateur de création de l'état i . En combinant les expressions (4.12) et (4.13), nous obtenons :

$$H = \sum_{i,j} \beta_{ij} c_i^\dagger c_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_l c_k \quad (4.14)$$

où le terme de couplage (ou terme de hopping) β_{ij} est défini par :

$$\beta_{ij} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) H_1(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d^3r \quad (4.15)$$

et le terme d'interaction est défini par :

$$V_{ijkl} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') H_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_k(\mathbf{r}) \psi_l(\mathbf{r}') d^3r d^3r' \quad (4.16)$$

Certains termes de l'hamiltonien (4.14) peuvent être négligés dans certains modèles : l'hamiltonien de Pariser-Parr-Pople, où les termes à trois et quatre sites sont négligés, est par exemple [Remacle 2001] :

$$H_e = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i,j \neq i} \beta_{ij} c_i^\dagger c_j + \frac{1}{2} E^{e-e} \sum_i n_i (n_i - 1) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \gamma_{ij} n_i n_j \quad (4.17)$$

Dans cet hamiltonien appliqué à un solide à nanocristaux, seul un niveau électronique i par nanocristal est considéré, $\beta_{ij} \neq 0$ si et seulement si i et j sont premiers voisins, γ_{ij} correspond à la répulsion coulombienne entre charges positionnées sur des nanocristaux différents i et j , et le nombre de particules dans le nanocristal n_i est défini, de manière générale, par :

$$n_i = c_i^\dagger c_i \quad (4.18)$$

Notons que, par rapport au critère discuté précédemment concernant le régime de couplage, nous avons $\beta \sim h\Gamma$. L'hamiltonien (4.17) est en fait donné car il constitue un bon point de départ pour d'autres hamiltoniens très souvent utilisés dans l'étude des nanocristaux :

- L'hamiltonien mono-électronique d'Anderson (ou hamiltonien de liaisons fortes, voir le chapitre 1) est composé des deux premiers termes de l'équation (4.17), il permet l'étude du désordre.
- L'hamiltonien de Hubbard est composé des trois premiers termes de l'équation (4.17), il permet l'étude des interactions électron-électron.
- L'énergie du système fournie par le modèle capacitif du chapitre 2 est obtenue en supprimant le terme de couplage électronique, le second de l'équation (4.17), avec $\varepsilon_i = E_i + \Sigma_i$.

Nous n'allons pas discuter des méthodes de simulation du transport à partir de ces hamiltoniens, précisons simplement que le formalisme le plus couramment utilisé pour traiter le transport quantique à partir de ces hamiltoniens est celui de Keldysh-Kadanoff-Baym des fonctions de Green hors équilibre (Non Equilibrium Green Function, NEGF) [Vogl 2010] qui a été appliqué au transport dans les nanocristaux [Niu 1995, Vukmirovic 2007, Aeberhard 2012]. Ceci dit, dans la mesure où des bandes d'énergie permises sont formées, on peut envisager de traiter le transport en régime diffusif avec le modèle de dérive-diffusion présenté dans la première section de ce chapitre, tout dépend de la taille du réseau de nanocristaux et des conditions opératoires c'est à dire de l'importance des effets d'interférences quantiques. Dans tous les cas le formalisme NEGF permet de traiter le transport cohérent mais aussi d'introduire certains mécanismes de diffusion incohérente qui font perdre la mémoire de la phase. D'ailleurs, de ce formalisme découle celui de Boltzmann (transport diffusif) comme celui de Landauer (transport balistique) [Ghosh 2004]. Notons aussi qu'on peut faire une comparaison entre ce formalisme et celui du hopping que nous verrons dans la suite [Adams 2003, Jortner 2005].

Même si nous n'irons pas plus loin en ce qui concerne la simulation du transport quantique, nous avons obtenu un formalisme suffisamment général pour discuter un certain nombre d'effets essentiels à la compréhension du transport électronique dans le régime de fort couplage. En effet, dans ce régime où les fonctions d'ondes sont délocalisées sur tout le solide, on peut assister à des transitions de phase de type métal-isolant (Metal-to-Insulator Transition, MIT) c'est à dire à une localisation des fonctions d'ondes à cause de différents phénomènes [Remacle 2001, Vanmaekelbergh 2005] :

- Le désordre (Anderson MIT).
- Les interactions électron-électron (Mott-Hubbard MIT).
- Le couplage électron-phonon.

L'effet du désordre : Anderson [Anderson 1958] a montré que lorsque l'intensité du désordre augmente, c'est à dire lorsque la largeur de la distribution des niveaux d'énergie $\{\varepsilon_i\}$ devient trop importante, les fonctions d'onde électroniques se localisent. En effet, à cause du désordre, l'onde électronique subit des diffusions

multiples entraînant des interférences quantiques qui sont à l'origine de ce phénomène de localisation. Il existe deux régimes de localisation liés au désordre, celui de localisation faible (pour lequel la résistivité augmente à basse température) et celui de localisation forte (pour lequel la résistivité tend vers l'infini quand la température tend vers 0). Il existe des critères comme celui de Thouless. Pour déterminer dans quel régime on se trouve, pour évaluer la localisation d'Anderson dans les solides à nanocristaux, on compare plutôt $h\Gamma$ avec $\Delta\varepsilon$. Si $h\Gamma \ll \Delta\varepsilon$ alors les fonctions d'onde sont localisées sur un ou quelques nanocristaux.

L'effet des interactions électron-électron : Si la densité de porteurs est suffisante comme l'indique le critère de Mott [Kittel 1996], par exemple s'il y a une charge par nanocristal dans le solide, il faut, pour assurer la conduction, apporter une énergie égale à E^{e-e} pour déplacer une charge d'un nanocristal à un autre nanocristal (déjà chargé dans cet exemple) si le couplage électronique β est faible. C'est très exactement l'analogie du blocage de coulomb dans un transistor à un électron (voir le chapitre 2). A l'échelle d'un solide on parle d'un gap de Coulomb (ou de Hubbard) créé par les interactions électron-électron qui localisent les fonctions d'onde électroniques et donnent ce qu'on appelle un isolant de Mott. En revanche si le couplage électronique β est suffisamment grand par rapport à l'énergie de répulsion électrostatique E^{e-e} , alors le solide peut être conducteur (au sens où les fonctions d'ondes sont délocalisées). Notons que l'énergie de répulsion γ entre deux charges positionnées sur deux nanocristaux différents joue également un rôle dans la densité de charges nécessaire pour passer à l'état isolant.

En somme, Remacle et Levine [Remacle 2001] ont édité un diagramme de phase, reproduit en figure 4.1, qui résume les différents régimes de conduction suivant les rapports entre le désordre diagonal $\Delta\varepsilon$, l'énergie de répulsion coulombienne E^{e-e} et le couplage électronique β , lorsque ce dernier est fort.

Le couplage électron-phonon, le polaron : En plus des interactions électron-électron et du désordre, le couplage électron-phonon peut aboutir à une localisation de la fonction d'onde électronique. Par ailleurs il est nécessaire de décrire les effets de ce couplage qui s'avère essentiel dans la suite de cette thèse.

La présence d'une charge a plusieurs effets sur les atomes du réseau, d'une part cela déplace localement les positions des atomes (on parle de polarisation intrinsèque), d'autre part cela peut provoquer une réorientation des dipôles électriques du matériau en réponse au champ électrique créé par la charge (on parle de polarisation extrinsèque). Dans les deux cas les positions des atomes sont affectées par la présence des charges et par l'existence d'un couplage électron-phonon. Ainsi la charge se trouve liée à ce champ de déplacement des atomes qui l'accompagne dans ses déplacements. L'ensemble de la charge et du champ de déplacement des atomes qui l'entoure est appelé le polaron.

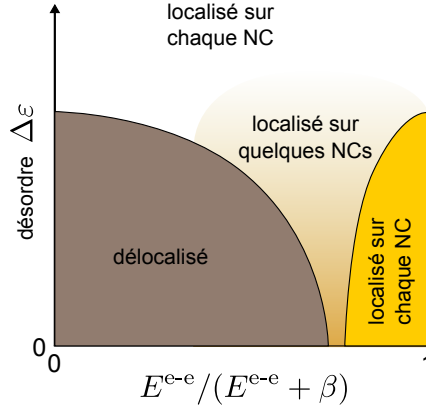


FIGURE 4.1 – Diagramme de phase des différents régimes de conduction dans un solide à nanocristaux. Extrait de [Remacle 2001]. Rappelons qu’en l’absence de désordre, les états électroniques du solide à nanocristaux sont soit délocalisés si le couplage électronique β est fort, soit localisés si le couplage électronique est faible ($\beta \rightarrow 0$). Dans le cas qui nous intéresse ici où le couplage électronique est supposé fort, le rapport $E^{e-e}/(E^{e-e} + \beta)$ rend compte de la possibilité d’avoir un isolant de Mott si la concentration de porteurs est suffisante. Par ailleurs, si le désordre est important, c’est à dire si $\Delta\varepsilon \gg \beta$, les états électroniques sont localisés sur un ou plusieurs nanocristaux, on obtient alors un isolant d’Anderson. Notons que nous négligeons ici le désordre non-diagonal sur les termes de couplage $\{\beta_{ij}\}$.

Si l’on reprend l’hamiltonien mono-électronique d’Anderson (les deux premiers termes de l’équation (4.17)) et qu’on lui ajoute la contribution des phonons (voir l’annexe C), on obtient l’hamiltonien de Holstein-Peierls [Ortmann 2009] :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i,j \neq i} \beta_{ij} c_i^\dagger c_j \\
 & + \sum_{i,Q} \hbar\omega_Q g_{ii}^Q c_i^\dagger c_i (a_{-Q}^\dagger + a_Q) + \sum_{i,j \neq i,Q} \hbar\omega_Q g_{ij}^Q c_i^\dagger c_j (a_{-Q}^\dagger + a_Q) \\
 & + \sum_Q \hbar\omega_Q \left(a_{-Q}^\dagger a_Q + \frac{1}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

où le mode de phonon est noté Q en lieu et place du mode (branche et polarisation noté j dans l’annexe C) et du vecteur d’onde \mathbf{q} . On peut réécrire cet hamiltonien comme :

$$\begin{aligned}
H = & \sum_i \left(\varepsilon_i + \sum_Q \hbar\omega_Q g_{ii}^Q (a_{-Q}^+ + a_Q) \right) c_i^+ c_i \\
& + \sum_{i,j \neq i} \left(\beta_{ij} + \sum_Q \hbar\omega_Q g_{ij}^Q (a_{-Q}^+ + a_Q) \right) c_i^+ c_j \\
& + \sum_Q \hbar\omega_Q \left(a_{-Q}^+ a_Q + \frac{1}{2} \right)
\end{aligned} \tag{4.20}$$

Ainsi on remarque que les constantes de couplage diagonales $\{g_{ii}^Q\}$ induisent un changement d'énergie ε_i du niveau électronique i suite aux déplacements atomiques liés au mode Q . Cet effet peut localiser la fonction d'onde (voir la figure 4.2). Ce décalage en énergie est appelé l'énergie de liaison du polaron [Coropceanu 2007] :

$$E_i^{\text{pol}} = \sum_Q \hbar\omega_Q |g_{ii}^Q|^2 = \sum_Q \hbar\omega_Q S_Q^{(i)} = \sum_Q \lambda_Q^{(i)} \tag{4.21}$$

On parle de couplage diagonal ou local ou encore de désordre dynamique diagonal. Lorsqu'on prend en compte ce couplage local uniquement on obtient le modèle de Holstein.

On remarque également que les termes de saut dépendent des termes de couplage électron-phonon non-diagonaux $\{g_{ij}^Q\}$. On parle de couplage non-diagonal ou non-local ou bien encore de désordre dynamique non-diagonal. Lorsqu'on prend en compte le couplage local et le couplage non-local on obtient le modèle de Holstein-Peierls.

Notons que ce couplage introduit deux phénomènes : un décalage en énergie par rapport au niveau électronique seul comme on vient de le voir dans le premier terme de l'équation (4.20) et un élargissement en énergie des niveaux électroniques. Cet élargissement est en fait nécessaire pour que le porteur puisse passer d'un état localisé à un autre ayant des énergies différentes. Pour cette raison, cet élargissement par couplage électron-phonon sera traité dans le chapitre suivant.

En fait dans la suite de cette thèse, seul le couplage diagonal g_{ii} sera considéré comme non nul. Dit autrement, seul le désordre dynamique diagonal est pris en compte. C'est le modèle du petit polaron car le couplage considéré est uniquement local. En effet, le couplage électron-phonon non diagonal, qui est relié au changement de probabilité tunnel t_{ij} du fait de la modulation de la distance tunnel par déplacement des atomes peut être raisonnablement négligé dans le cas d'un solide à nanocristaux, notons que ce n'est pas garanti pour les molécules [Coropceanu 2007].

En conclusion de cette section, nous avons vu que plusieurs effets peuvent mener à la localisation des fonctions d'onde alors même que le couplage électronique est

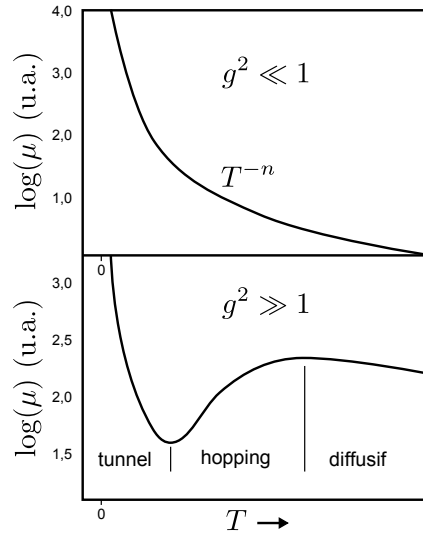


FIGURE 4.2 – Dépendance de la mobilité μ en fonction de la température prédit par le modèle du polaron de Holstein dans deux cas limites, celui d'un faible couplage électron-phonon $g \ll 1$ et celui d'un fort couplage électron-phonon $g \gg 1$. Lorsque le couplage est faible, le mécanisme de transport est comparable à celui qui se produit dans le silicium massif. Lorsque le couplage est fort, à basse température le transport est de type cohérent puis quand la température augmente le transport polaronique devient séquentiel (transport hopping incohérent activé thermiquement) et à encore plus haute température, le polaron est dissocié d'où un transport de nouveau diffusif [Coropceanu 2007].

fort. Nous pouvons maintenant passer au cas où les fonctions d'onde sont localisées quelque soit le désordre, les interactions électron-électron et le couplage électron-phonon. Nous verrons, comme nous l'avons déjà dit, que c'est le régime qui est pertinent pour le problème qui nous intéresse.

4.3 Transport dans les solides à nanocristaux : faible couplage électronique

Dans cette limite du faible couplage électronique, les fonctions d'onde sont localisées sur chaque site, c'est à dire sur chaque nanocristal. En fait, dans ce régime, la fréquence de saut tunnel est telle que l'onde électronique a perdu la mémoire de sa phase entre deux sauts tunnels. Autrement dit la fréquence d'interaction électron-phonon qui induit un déphasage de l'onde électronique est plus grande que la fréquence de saut tunnel [Valentin 2008a], ainsi la longueur de cohérence de la fonction d'onde électronique est inférieure à la longueur de saut tunnel. Le transport est alors de type séquentiel (incohérent) ou de type semi-classique c'est à dire que les charges peuvent être considérées comme des particules classiques et non comme des

ondes pouvant interférer. Ainsi, dans ce régime, l'utilisation de certaines méthodes quantiques comme le NEGF n'est pas nécessaire. Notons que ce régime est celui du blocage de Coulomb orthodoxe utilisé dans l'étude des transistors à un électron (voir le chapitre 2).

Dans le cas d'un transport de type diffusif décrit dans la première section de ce chapitre, les phonons (optiques) interagissent avec les charges et les ralentissent. L'accélération des charges par le champ électrique, qui se déplace dans une bande d'états permis, est compensée par ces interactions de sorte que la charge finit par atteindre une vitesse moyenne. A l'inverse, dans le cas que nous traitons ici, les phonons vont "accélérer" la charge dans la mesure où ils vont permettre le passage entre deux états électroniques localisés d'énergie différentes. Sans l'intervention des phonons, ce passage ne serait possible que si les deux états électroniques avaient précisément la même énergie (auquel cas on dit qu'ils sont en résonance) pour ne pas violer le principe de conservation de l'énergie. Cette situation est en fait fort peu probable parce que les nanocristaux sont inévitablement dispersés en taille ou bien encore parce que le champ électrique dans le dispositif décale les niveaux d'énergie. En fait les sauts tunnels entre états localisés sur les nanocristaux sont inélastiques pour la charge qui échange de l'énergie avec un bain de phonons à l'équilibre thermodynamique.

Notons que dans ce transport séquentiel ou hopping, l'énergie est échangée (absorbée ou dissipée) entre le bain de phonons et la charge à chaque saut entre deux sites électroniques ce qui est possible car l'échelle de temps de relaxation des atomes est plus courte que les sauts tunnels. En clair, le système a le temps de se relaxer entre deux sauts successifs. A l'inverse, dans le cas du transport dit balistique, c'est à dire purement cohérent, la transmission de l'électron se fait plus rapidement que le mouvement des atomes du réseau qui peuvent alors être considérés comme fixes. Dans ce dernier cas la dissipation de l'énergie de l'électron se produit dans le continuum d'états de l'électrode. Ainsi les dépendances de la mobilité en fonction de la température sont tout à fait différentes comme on peut le voir sur la figure 4.2.

Les premiers modèles de hopping sont nés au début des années 1950. A l'époque, il a été observé que le comportement électrique du Germanium dopé à basse température était totalement différent de celui observé jusqu'alors à plus haute température. Hung and Gliessman [Hung 1950] ont attribué ce comportement à un mécanisme de conduction distinct. Quelques années plus tard, en 1956, Conwell [Conwell 1956] et Mott [Mott 1956] ont proposé un modèle dans lequel les porteurs de charge conduisent le courant électrique par effet tunnel assisté thermiquement d'un état occupé vers un état vide. Ce processus prit le nom de hopping (sautillant en anglais) assisté par les phonons et fut le point de départ de nombreux modèles comme celui de Miller et Abrahams [Miller 1960] développé en 1960. Ce modèle devint le plus largement accepté en ce qui concerne les mécanismes de conduction à travers des états d'énergie localisés et donna naissance à la théorie du "Variable

Range Hopping" (VRH) de Mott [Mott 1969]. Au début des années 1970, certains chercheurs [Ambegaokar 1971, Pollak 1972] ont trouvé quelques insuffisances au modèle de Miller-Abrahams et ont suggéré un traitement basé sur la théorie de la percolation.

Nous allons ici décrire successivement et brièvement les modèles de Mott et de Shklovskii-Efros puis les effets de la percolation. En effet, ce sont historiquement les premiers modèles utilisés dans la littérature pour décrire le transport électronique entre états localisés et ce sont encore actuellement des modèles employés pour interpréter les caractérisations électriques en fonction de la température notamment. Nous nous placerons donc dans la suite dans le cadre de la théorie du hopping.

4.3.1 Le hopping

Il existe deux régimes de hopping :

- le hopping au premier voisin (Nearest Neighbor Hopping, NNH).
- le hopping à distance variable (Variable Range Hopping, VRH).

En effet nous allons voir dans les probabilités de saut qu'il y a compétition entre la distance et la différence d'énergie entre les états électroniques par lesquels les porteurs transitent, dans ces conditions il est parfois plus probable pour une charge d'aller plus loin que ses premiers voisins si la différence d'énergie avec ces derniers est trop importante.

Probabilité de saut : Entre deux états localisés, le flux d'électrons est donné par :

$$J_{ij} = f_i(1 - f_j)\Gamma_{ij} - f_j(1 - f_i)\Gamma_{ji} \quad (4.22)$$

avec f_i la probabilité d'occupation de l'état i et Γ_{ij} le taux de transition entre l'état occupé i et l'état vide j . La probabilité d'occupation d'un état i est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \bar{\mu}_i}{k_B T}\right) + 1} \quad (4.23)$$

avec $\bar{\mu}_i$ le potentiel chimique (c'est à dire le niveau de Fermi) à la position de l'état i . Le taux de transition est relié à la probabilité de saut par :

$$\Gamma_{ij} = \gamma P_{ij} \quad (4.24)$$

avec P_{ij} la probabilité de succès pour une "tentative" de saut entre deux états i et j et γ un paramètre assimilable à une certaine "fréquence de tentative". γ est ici un paramètre phénoménologique. Puisque le processus de saut entre deux sites fait intervenir l'effet tunnel, la probabilité de saut tunnel s'écrit :

$$P_{ij} = \exp(-2\alpha|R_{ij}|) \quad (4.25)$$

avec R_{ij} la distance séparant les deux états localisés c'est à dire l'épaisseur de la barrière de potentiel séparant les deux états et α un paramètre caractérisant cette barrière. En 1D, α correspond à la décroissance exponentielle de la fonction d'onde de l'électron dans la barrière de potentiel et est donc directement relié à la hauteur E_b de celle-ci par (dans l'approximation WKB) :

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m_b^*E_b}}{\hbar} \quad (4.26)$$

Nous admettons qu'à partir de considérations thermodynamiques, en particulier le respect de l'équilibre détaillé, le taux de transition entre un site i d'énergie E_i et un site j d'énergie $E_j \geq E_i$ est donné par [Pollak 1976] :

$$\Gamma_{ij} = \gamma \exp(-2\alpha|R_{ij}|) \frac{1}{\exp\left(-\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right) - 1} \quad (4.27)$$

Dans le cas d'un champ électrique faible, c'est à dire lorsqu'il y a une faible chute de tension entre deux sites ($\Delta\bar{\mu} \ll k_B T$ c'est à dire $\bar{\mu} \approx \bar{\mu}_i \approx \bar{\mu}_j$), on obtient la conductivité de Miller-Abrahams [Miller 1960] :

$$\sigma_{ij} \equiv \frac{J_{ij}}{\Delta\bar{\mu}} \sim \gamma \exp\left(-2\alpha|R_{ij}| - \frac{|E_i - \bar{\mu}| + |E_j - \bar{\mu}| + |E_i - E_j|}{2k_B T}\right) \quad (4.28)$$

On retrouve donc à travers cette expression, comme annoncé, cette compétition entre la distance et la différence d'énergie. Ainsi on peut assister à différents régimes de hopping suivant le matériau (représenté par α), la densité d'états et la température. Nous allons maintenant présenter les deux modèles de VRH les plus courants dans la littérature.

Modèle de Mott : Dans le formalisme de Mott [Mott 1956, Mott 1969], le mécanisme est simplifié par rapport à la conductivité de Miller-Abrahams (4.28) en faisant l'hypothèse que la contribution majeure au hopping se fait à travers des états dans l'intervalle $k_B T$ autour du potentiel chimique $\bar{\mu}$. Ainsi il n'est plus nécessaire de prendre en compte les probabilités d'occupation des états dans ce formalisme :

$$P_{ij} \approx \begin{cases} \exp\left(-2\alpha|R_{ij}| - \frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) & \text{si } E_j > E_i \\ \exp(-2\alpha|R_{ij}|) & \text{si } E_j < E_i \end{cases} \quad (4.29)$$

En écrivant $g(E) = g_0$, on fait l'hypothèse que la densité d'états $g(E)$ intervenant dans la conduction est constante. Si on fait l'hypothèse que le niveau de Fermi se situe au minimum de la densité d'états, alors le nombre d'états accessibles dans un rayon R et avec une énergie comprise entre 0 et ΔE est :

$$\frac{4\pi R^3}{3} \int_0^{\Delta E} g_0 dE = g_0 \frac{4\pi R^3}{3} \Delta E \quad (4.30)$$

Dans le cas où ΔE est l'énergie de saut de l'électron, c'est à dire $\Delta E = E_j - E_i$, cette dernière expression est égale à l'unité, ce qui correspond à un saut vers le site le plus accessible. On obtient :

$$R^3 = \frac{3}{4\pi g_0 \Delta E} \quad (4.31)$$

En remplaçant R dans l'équation (4.29) par l'équation précédente, puis en maximisant l'exponentielle de l'équation (4.29) pour trouver l'énergie de saut optimale, on obtient :

$$\Delta E_{\text{opt}}^{4/3} = k_B T \left(\frac{6\alpha^3}{\pi g_0} \right)^{1/3} \quad (4.32)$$

ce qui donne (en 3D) :

$$\sigma \propto P_{ij} \propto \exp \left(- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \right) \quad (4.33)$$

avec

$$T_M = \frac{24\alpha^3}{\pi g_0 k_B} \quad (4.34)$$

Ces deux dernières relations constituent le modèle de hopping de Mott (M-VRH) avec une dépendance en température de la conductivité caractéristique.

Modèle de Efros-Shklovskii : Contrairement au modèle de Mott, dans le formalisme de Efros-Shklovskii [Shklovskii 1984], les interactions électron-électron sont prises en compte. On peut montrer que la densité d'états doit disparaître au voisinage de l'énergie de Fermi $\bar{\mu}$ lorsqu'on tient compte de ces interactions [Efros 1975, Zhang 2004]. C'est ce qu'on appelle, comme on l'a déjà dit dans la section précédente, le gap de coulomb. La densité d'état $g(E)$ est dans ce cas :

$$g(E) = a \frac{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^3 (E - \bar{\mu})^2}{e^6} \quad (4.35)$$

a étant un coefficient de l'ordre de l'unité. Avec cette densité d'états (4.35) non constante, on peut dériver la dépendance de la conductivité en fonction de la température comme pour le modèle de Mott. On obtient :

$$\sigma \propto \exp \left(- \left(\frac{T_{\text{ES}}}{T} \right)^{1/2} \right) \quad (4.36)$$

avec

$$T_{\text{ES}} = \frac{a\alpha e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B} \quad (4.37)$$

Ces deux dernières relations constituent cette fois le modèle de hopping de Efros-Shklovskii (ES-VRH).

Ce ne sont pas les seuls modèles de hopping, certains modèles récents utilisent d'ailleurs d'autres équations que celle de Miller-Abrahams [Houtepen 2008] pour dériver les dépendances en température de la conductivité. D'ailleurs, nous utiliserons aussi une équation plus élaborée que celle de Miller-Abrahams dans les chapitres suivants. Cependant on peut noter que la dépendance de la conductivité en fonction de la température est de manière générale :

$$\sigma \propto \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^m\right) \quad (4.38)$$

avec $0 \leq m \leq 1$ où m dépend de la densité d'états. On peut relever le fait que si $m = 0$ alors la dépendance est celle de l'effet tunnel résonant, en revanche si $m = 1$ il s'agit de la dépendance d'un phénomène thermiquement activé (loi d'Arrhenius). Il est donc cohérent de trouver $0 \leq m \leq 1$ car le hopping est un "mélange" d'effet tunnel et d'activation thermique. Nous ne pouvons pas faire la liste de tous les modèles existants mais, comme nous le verrons dans la suite de cette thèse, la plupart des résultats de caractérisation électrique de la littérature sont interprétés en fonction des dépendances en température fournis par les modèles dont nous avons parlé précédemment :

- Le modèle M-VRH pour lequel $m = 1/4$.
- Le modèle ES-VRH pour lequel $m = 1/2$.
- Le modèle NNH pour lequel $m = 1$.
- Le modèle de NNH-percolation, que nous évoquerons dans la suite, pour lequel $m = 1/2$ [Simánek 1981].

Il est donc important de savoir dans quel régime nous nous situons à priori si le couplage entre nanocristaux est faible. En effet, suivant le matériau, la densité d'états (fournie en figure 4.3), la probabilité d'occupation de ces états c'est à dire la densité de charges et la température, on peut passer par les trois régimes de hopping que sont le NNH, le M-VRH et le ES-VRH. Dans ces modèles le matériau est caractérisé par $\xi = 1/\alpha$ qui est appelé la longueur de localisation. A partir des paramètres matériaux fournis dans le chapitre 1, on obtient $\xi_e = 1,6 \text{ \AA}$ et $\xi_h = 0,4 \text{ \AA}$ pour les électrons et les trous respectivement dans le cas de nanocristaux de silicium inclus dans une matrice de SiO_2 . Le passage du M-VRH au ES-VRH se produit alors à la température [Rosenbaum 1991] :

$$T_{M \leftrightarrow ES} = 16 \frac{16T_{ES}^2}{T_M} = \frac{16,4e^4 g_0}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 k_B \alpha} \quad (4.39)$$

De plus, le passage au NNH se produit lorsque la distance optimale de saut R_{opt} devient inférieure à la distance entre sites premiers voisins d_{NN} et que [Yildiz 2009] :

$$\frac{d_{NN}}{\xi} > \frac{\Delta E_{NN}}{k_B T} \quad (4.40)$$

où ΔE_{NN} est la différence d'énergie moyenne entre premiers voisins. Il est alors possible, à partir du modèle de Pourret *et al.* [Liu 2010a] (pour des nanocristaux de CdSe), d'établir le diagramme de phase du transport électronique dans un solide à nanocristaux de silicium dans du SiO₂ en régime de faible couplage (voir la figure 4.4).

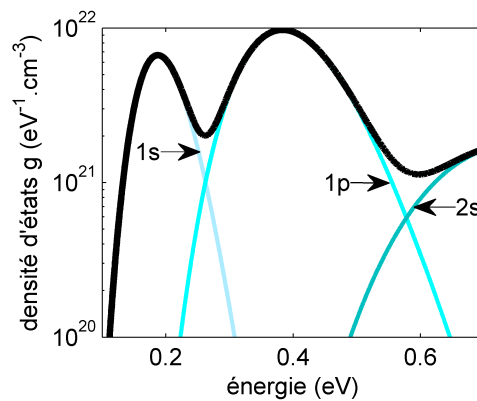


FIGURE 4.3 – Densité d'états électronique pour un solide à nanocristaux de silicium établi à partir des résultats du chapitre 1. La distribution en taille des nanocristaux suit une loi log-normale avec un diamètre moyen de 5 nm et une dispersion relative de 10% (voir le chapitre 6). Le réseau de nanocristaux est cubique et l'épaisseur moyenne d'oxyde séparant les nanocristaux est de 1 nm. L'origine des énergies est prise à l'énergie de la bande de conduction du silicium massif.

A partir du diagramme de phase de la figure 4.4 et du calcul de la densité d'états donné en figure 4.3, on peut en déduire que, si les nanocristaux sont faiblement couplés et nous verrons que c'est le cas, le transport hopping se fait entre plus proches voisins, c'est à dire dans le régime NNH dans le cas qui nous concerne. Notons que pour d'autres matériaux et en fonction de la température il est possible d'observer un transport électronique dans le régime VRH [Yu 2004, Liu 2010a] et [Kang 2011].

Remarque : Il faut faire attention à ce que le transport de type MTR (Multiple Trap and Release), pour lequel les charges sont successivement dépiégées dans la bande de conduction par émission thermoïonique puis piégées (voir la figure 4.5) ne soit pas prépondérant par rapport au hopping, comme c'est par exemple le cas dans le silicium amorphe à température ambiante [Abtew 2008].

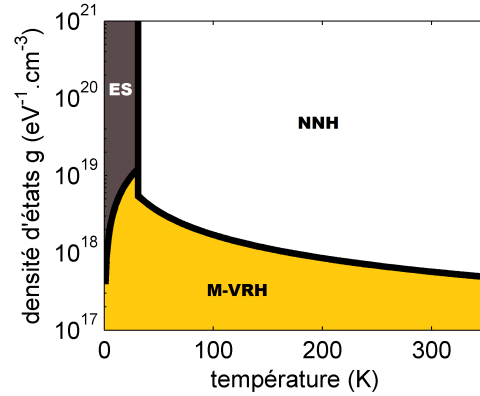


FIGURE 4.4 – Diagramme de phase des différents régimes de conduction pour les électrons dans un solide à nanocristaux en régime de faible couplage. Inspiré de [Liu 2010a]. La séparation entre le hopping de Mott (M-VRH) et le hopping de Efros-Shklovskii (ES-VRH) est déterminée à partir de l'équation (4.39). Cette séparation est effective si les états sont effectivement occupés par des charges. La passage du mode VRH au mode NNH se produit lorsque la distance optimale de saut est environ la distance entre deux nanocristaux premiers voisins. Ici, la géométrie du solide à nanocristaux est la même que pour la figure 4.3 de sorte que $d_{NN} = 6$ nm. La séparation entre le mode ES-VRH et le mode NNH est obtenue avec la condition (4.40) et en évaluant $\Delta E_{NN} \simeq 0,1$ eV à partir de la figure 4.3. La séparation entre le mode M-VRH et le mode NNH est obtenue en insérant l'énergie optimale de saut de l'équation (4.32) dans l'équation (4.31) avec $R_{opt} = d_{NN}$.

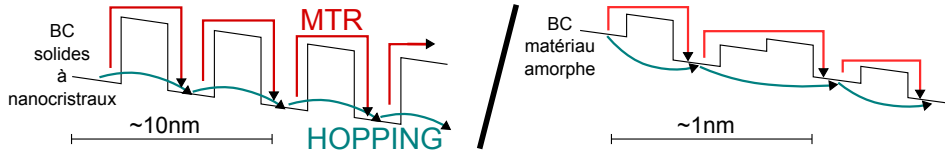


FIGURE 4.5 – Compétition entre hopping et entre piégeage-dépiégeage multiple (MTR) pour les solides à nanocristaux ou les matériaux amorphes. Dans le régime MTR, les charges transitent par les états délocalisés.

4.3.2 La percolation

A travers le hopping, des chemins dit de percolation peuvent apparaître. Ce sont des chemins qui, du fait du désordre dans le matériau, participent plus au flux de particules que le reste du matériau.

La percolation a été étudiée la première fois pour étudier le transport d'un fluide dans un matériau poreux [Broadbent 1957]. De ce point de vue, c'est une théorie qui peut apporter de nombreuses informations pour l'étude du transport électronique

dans un solide à nanocristaux dans la mesure où l'on peut considérer les nanocristaux comme des pores qui laissent passer les charges dans un isolant parfait.

La percolation se présente ainsi : imaginons un réseau infini de points dans l'espace, celui-ci pouvant avoir n'importe quelle géométrie, chaque point (on parle de percolation de site) du réseau est aléatoirement occupé avec une probabilité p ou inoccupé avec une probabilité $1 - p$, on cherche à savoir pour quelle valeur de $p = p_c$ on peut traverser le réseau en passant de proche en proche par les points occupés du réseau. Cette valeur est appelée seuil de percolation, le tableau 4.1 la donne pour différentes géométries. Ainsi, si un site occupé représente un conducteur électrique et un site inoccupé un coupe circuit alors pour $p < p_c$ le réseau est isolant car aucun chemin de conducteurs électriques ne traverse le réseau. En revanche, pour $p \geq p_c$ le réseau est conducteur car il existe au moins un chemin de conducteurs électriques qui traverse le réseau (voir la figure 4.6). C'est donc une théorie de choix pour aborder la question du transport dans des systèmes désordonnés [Kirkpatrick 1973] et donc dans les réseaux de nanocristaux de silicium désordonnés [Ron 1984, Balberg 2011].

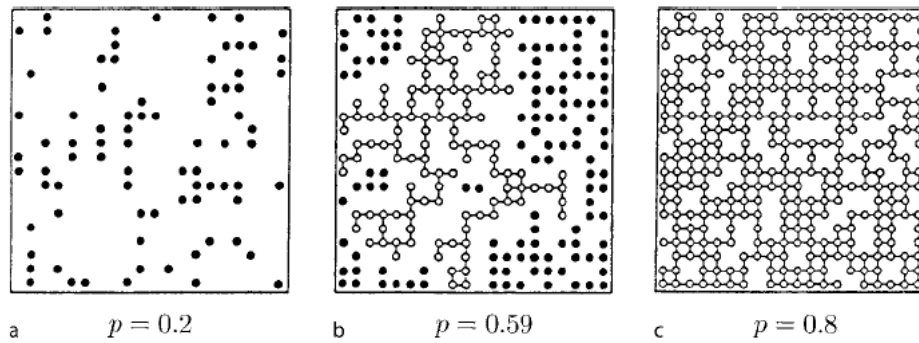


FIGURE 4.6 – Réseau carré de taille 20×20 où chaque site est occupé avec une probabilité p . Les sites appartenant à un chemin de percolation sont dessinés en blanc. Extrait de [Meyers 2009].

Ceci dit, dans le problème qui nous concerne, le réseau de nanocristaux n'est pas isolant ou métallique car chaque site du réseau est toujours relié à ses voisins par une conductance du type $G_{ij} \sim \exp(-\alpha x_{ij})$ de sorte que le système est toujours conducteur. On parle alors du modèle de hopping-percolation. Ce modèle de réseau de résistances souffre d'un défaut, il ne prend pas en compte le fait que ces résistances n'ont pas la même valeur suivant le sens du courant. Il vaudrait mieux considérer des réseaux de diode-résistances ou des modèles de percolation dirigée. Cependant, ce modèle suggère que la conductance de l'ensemble peut être estimée par une conductance critique G_c telle que le réseau formé par l'ensemble des conductances $G_{ij} > G_c$ atteigne le seuil de percolation [Ambegaokar 1971]. Comme la dépendance des conductances est en exponentielle de l'épaisseur d'oxyde séparant deux nanocristaux, G_c est en série avec des conductances $G_{ij} \gg G_c$ qui peuvent

être négligées et en parallèle avec des conductances $G_{ij} \ll G_c$ qui peuvent être négligées également de sorte que G_c est représentative de la conductance effective du matériau. L'étude statistique du nombre de ces conductances critiques est donc essentielle, on distingue alors deux régimes de désordre [Strelniker 2005] :

- le fort désordre pour lequel la conductance globale n'est pas sensible au retrait d'une conductance critique
- le désordre extrême pour lequel la conductance globale est très sensible au retrait d'une conductance critique

Sans aller plus loin dans la description de la percolation (pour plus d'informations voir [Meyers 2009] et [Sahimi 1994]), il est important de noter que le désordre pose des problèmes de représentativité statistique en simulation comme en caractérisation. En effet, à partir de ce que nous venons de voir concernant les phénomènes de percolation, le courant mesuré peut ne pas être représentatif des propriétés moyennes du matériau étudié. Aussi, en simulation, plus on cherche à étudier un fort désordre, plus la taille du système simulé doit être grande. Nous reparlerons de ces problèmes au dernier chapitre de cette thèse. Par ailleurs, il faut noter que la percolation, qui joue un rôle dès qu'on introduit du désordre, manifeste des propriétés tout à fait différentes suivant la dimension du réseau (voir le tableau 4.1) mais également suivant son épaisseur [Pimparkar 2009]. Nous simulerons donc le transport dans les solides à nanocristaux en 3 dimensions uniquement.

Réseau		seuil de percolation	
géométrie	dimensions	sites	liens
ligne	1D	1	1
carré	2D	0.592	0.5
cubique (1 ^{ers} voisins)	3D	0.31161	0.248814
cubique centré (CC)	3D	0.245	0.1803
cubique faces centrées (CFC)	3D	0.198	0.119

Tableau 4.1 – Seuils de percolation pour différentes géométries de réseau dans le cas d'une percolation de sites et dans le cas d'une percolation de liens.

De ce chapitre, nous pouvons tirer plusieurs conclusions :

- *Le transport électronique dans un solide à nanocristaux de silicium dans une matrice de SiO₂, dans la mesure où les nanocristaux sont faiblement couplés, suit le régime du hopping au plus proche voisin (NNH), ce qui s'avérera utile pour limiter les calculs numériques.*
- *Il est nécessaire de simuler le solide en 3 dimensions d'après la théorie de la percolation.*

Sachant cela, il est nécessaire de calculer les taux de transition Γ entre nanocristaux autrement qu'avec la formule de Miller-Abrahams. En effet cette dernière équation n'est exponentielle suivant le différence d'énergie que pour des sauts vers des états de plus haute énergie ce qui est, nous le verrons, une approximation. De plus cette équation ne dit rien au sujet des phonons si ce n'est à travers la température alors même que c'est le couplage avec les phonons qui permet le passage de la charge entre deux états d'énergies différentes. Enfin cette équation est relative, c'est à dire qu'elle ne fournit pas une valeur absolue ce qui est fâcheux pour la simulation. Nous allons donc, au chapitre suivant, dériver une expression adéquate pour calculer ces taux de transitions Γ entre nanocristaux. Nous vérifierons alors, à posteriori, que les nanocristaux sont faiblement couplés entre eux pour des épaisseurs d'oxyde raisonnables, c'est à dire que $h\Gamma \ll k_B T$ pour des températures supérieures à quelques Kelvin.

Transport en régime de faible couplage électronique

Le but de ce chapitre est de dériver une équation adéquate pour décrire le taux de transition tunnel assisté par les phonons entre les nanocristaux dans le régime de faible couplage, c'est à dire entre les états électroniques localisés sur chaque nanocristal. Ainsi, nous pourrions aller au delà des modèles habituellement employés que sont le hopping, la percolation ou encore la théorie orthodoxe du blocage de Coulomb pour modéliser le transport électronique dans les réseaux de nanocristaux. Pour y parvenir nous allons d'abord dériver la formule de Bardeen qui permet de calculer le couplage électronique en fonction des fonctions d'onde calculées dans le chapitre 1. Ensuite nous allons dériver la formule de Marcus qui donne la dépendance du taux de transition suivant la différence d'énergie entre les états par lesquels la charge transite. Nous verrons ainsi comment le couplage électron-phonon intervient dans cette dépendance. Enfin, nous montrerons comment les niveaux d'énergie des états électroniques sont influencés par les interactions entre électrons situés sur différents nanocristaux sachant que nous connaissons déjà l'effet de ces interactions lorsque les charges sont sur le même nanocristal (voir le chapitre 2). De cette manière nous obtiendrons une équation qui sera à la base de la résolution numérique du problème du transport électronique présenté dans le chapitre suivant.

Sommaire

5.1	Couplage électronique faible : fréquence de transition tunnel	88
5.2	Elargissement par couplage électron-phonon	96
5.3	Traitement de l'électrostatique	107

5.1 Couplage électronique faible : fréquence de transition tunnel

Comme nous l'avons déjà dit à plusieurs reprises, lorsque deux nanocristaux sont loin l'un de l'autre, les fonctions d'onde électroniques stationnaires sont et restent localisées sur chaque nanocristal (voir le chapitre 1), autrement dit elles ne sont pas couplées et appartiennent à des systèmes indépendants. L'hamiltonien total de deux états électroniques i et f s'écrit (en utilisant un hamiltonien de type liaisons fortes) :

$$H_0 = H_i \oplus H_f \quad (5.1)$$

avec

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + V_i \quad (5.2)$$

$$H_f = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + V_f \quad (5.3)$$

On néglige donc les interactions électron-électron sur les fonctions d'ondes, elles ne sont que décalées en énergie comme décrit dans le chapitre 2.

Lorsqu'on rapproche, à partir de l'instant $t = 0$ les nanocristaux dans la limite de faible couplage électronique (voir le chapitre 4 et la figure 5.1), les fonctions d'onde se recouvrent légèrement ce qui autorise le passage d'une charge d'un nanocristal à un autre par effet tunnel. Ce recouvrement est analogue au terme de couplage électronique constant β en seconde quantification. Notre problème ici, contrairement au chapitre 3, est que l'on ne connaît pas l'expression du terme de couplage perturbatif β nécessaire pour calculer la probabilité de transition Γ_{if} . En revanche on peut remarquer que pour une charge initialement sur l'état i dont l'hamiltonien est H_i , la perturbation vue par cette charge est en fait le potentiel du second nanocristal V_f :

$$\beta = V_f = H - H_i = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + V - H_i \quad (5.4)$$

où V est le potentiel du système après rapprochement des nanocristaux (voir la figure 5.1). Dans ces conditions, la règle d'or de Fermi, c'est à dire la théorie des perturbations dépendante du temps à l'ordre 1 [Cohen-Tannoudji 1977], nous dit que la probabilité de transition par unité de temps entre les états $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ s'écrit :

$$\Gamma_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \beta | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) = \frac{2\pi}{\hbar} |\beta_{if}|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (5.5)$$

Bardeen a donné une formulation approchée de l'élément de matrice $\beta_{if} = \langle \psi_f | \beta | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | (H - H_i) | \psi_i \rangle$. Ce terme, analogue au recouvrement des fonctions d'onde, utilise justement les expressions de $\psi_i(\mathbf{r})$ et $\psi_f(\mathbf{r})$. Nous reprenons ici la

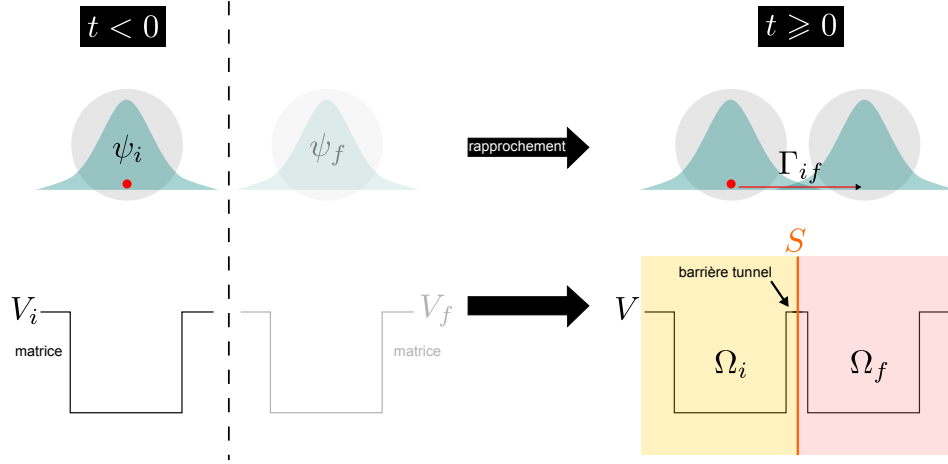


FIGURE 5.1 – Représentation schématique du recouvrement des fonctions d’onde lorsque les nanocristaux sont suffisamment proches.

démonstration de la formule de Bardeen car cela n’a rien d’évident [Gottlieb 2006] malgré son utilisation courante en microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) ou même dans les mémoires à nanocristaux [Rana 1998] et les SET [Sée 2006].

$H - H_f$ est l’opérateur zéro du côté Ω_f , nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega_f} \psi_i(\mathbf{r})(H - H_f)\psi_f^*(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\
 &= \int_{\Omega_f} \psi_i(\mathbf{r})H\psi_f^*(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - E_f \int_{\Omega_f} \psi_i(\mathbf{r})\psi_f^*(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int_{\Omega_f} \psi_i(\mathbf{r})\Delta\psi_f^*(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int_{\Omega_f} \psi_i(\mathbf{r})V(\mathbf{r})\psi_f^*(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - E_f \int_{\Omega_f} \psi_i(\mathbf{r})\psi_f^*(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

$H - H_i$ est l’opérateur zéro du côté Ω_i , on peut donc écrire :

$$\begin{aligned}
 & \int \psi_f^*(\mathbf{r})(H - H_i)\psi_i(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\
 = & \int_{\Omega_i} \psi_f^*(\mathbf{r})(H - H_i)\psi_i(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int_{\Omega_f} \psi_f^*(\mathbf{r})(H - H_i)\psi_i(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\
 = & 0 + \int_{\Omega_f} \psi_f^*(\mathbf{r})(H - H_i)\psi_i(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\
 = & \int_{\Omega_f} \psi_f^*(\mathbf{r})H\psi_i(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - E_i \int_{\Omega_f} \psi_f^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\
 = & -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int_{\Omega_f} \psi_f^*(\mathbf{r})\Delta\psi_i(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \int_{\Omega_f} \psi_f^*(\mathbf{r})V(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - E_i \int_{\Omega_f} \psi_f^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\
 & = \langle\psi_f|\beta|\psi_i\rangle
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

En soustrayant l'équation (5.6) à l'équation (5.7) :

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega_f} \psi_f^*(\mathbf{r})(H - H_i)\psi_i(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - \int_{\Omega_f} \psi_i(\mathbf{r})(H - H_f)\psi_f^*(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \\
 = & \int_{\Omega_f} \psi_f^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\psi_i(\mathbf{r}) - E_i\psi_i(\mathbf{r}) \right) d^3\mathbf{r} \\
 - & \int_{\Omega_f} \psi_i(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\psi_f^*(\mathbf{r}) - E_f\psi_f^*(\mathbf{r}) \right) d^3\mathbf{r} \\
 = & \langle\psi_f|\beta|\psi_i\rangle - 0 = \langle\psi_f|\beta|\psi_i\rangle
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

Dans le cas où $E_i \simeq E_f$:

$$\begin{aligned}
 \langle\psi_f|\beta|\psi_i\rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int_{\Omega_f} (\psi_f^*\Delta\psi_i - \psi_i\Delta\psi_f^*) d^3\mathbf{r} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int_{\Omega_f} \nabla (\psi_f^*\nabla\psi_i - \psi_i\nabla\psi_f^*) d^3\mathbf{r} \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m^*} \int_S (\psi_f^*\nabla\psi_i - \psi_i\nabla\psi_f^*) d^2\mathbf{n}
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

où \mathbf{n} est normal à la surface S . La passage à la dernière ligne est rendu possible grâce au théorème de Green-Ostrogradski. Nous obtenons en définitive :

$$\beta_{if} = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{out}}^*} \iint_S (\psi_i\nabla\psi_f^* - \psi_f^*\nabla\psi_i) d^2\mathbf{n} \tag{5.10}$$

Ainsi l'élément de matrice β_{if} est approximé par un flux à travers une surface S située dans la barrière tunnel.

Chaque nanocristal est en fait composé de plusieurs niveaux électroniques (voir le chapitre 1). On obtient la probabilité totale de saut tunnel (hopping) d'un nanocristal à l'autre en faisant la somme sur tous les niveaux électroniques. Autrement dit, la probabilité totale pour une charge de passer d'un nanocristal a à un nanocristal b est la somme sur la probabilité de passer de chaque état localisé sur le nanocristal a vers chaque état localisé sur le nanocristal b :

$$\begin{aligned}\Gamma_{ab} &= \sum_{i,f} \Gamma_{if} g_i f_i(n_a) g_f (1 - f_f(n_b)) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |\beta_{if}|^2 g_i f_i(n_a) g_f (1 - f_f(n_b)) \delta(E_f - E_i)\end{aligned}\quad (5.11)$$

où les indices i et f font référence aux états fondamental et excités sur les nanocristaux a et b respectivement. La thermalisation des porteurs au sein des nanocristaux est supposée plus rapide que le transfert entre nanocristaux. Ainsi l'équilibre thermodynamique est atteint dans le nanocristal même si le solide à nanocristaux est lui-même hors équilibre. La probabilité d'occupation de chaque niveau électronique, dont la dégénérescence est notée g , suit dans ces conditions une statistique de Fermi-Dirac notée f dans l'équation précédente. Notons que dans cette dernière équation (5.11), le spin n'est pas conservé entre deux sauts sinon il faudrait introduire un coefficient pour rendre compte du fait qu'un électron de spin up (down) ne peut sauter que vers un état de spin up (down). On fait ici l'hypothèse que le retournement du spin est plus fréquent que le transfert tunnel entre nanocristaux [van de Lagemaat 2005].

Ici, nous ne connaissons pas le potentiel chimique du nanocristal mais le nombre n de charges qui sont dedans. Nous utilisons donc un algorithme qui détermine le potentiel chimique $\bar{\mu}$ dans chaque nanocristal en fonction du nombre de charges présentes n . Pour y parvenir, cet algorithme balaye les valeurs potentielles de $\bar{\mu}$ jusqu'à ce que la condition suivante soit vérifiée :

$$\sum_i \frac{g_i}{\exp\left(\frac{E_i - \bar{\mu}}{k_B T}\right) + 1} = n \quad (5.12)$$

Nous obtenons de ce cette manière l'ensemble des $\{\bar{\mu}(n)\}$ pour chaque type de porteur, chaque valeur n et chaque nanocristal. Pour obtenir $f(n)$, il ne reste plus qu'à évaluer $f(\bar{\mu}(n))$ où f est la statistique de Fermi-Dirac :

$$f_i(n_a) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \bar{\mu}(n_a)}{k_B T}\right) + 1} \quad (5.13)$$

En fait, on ne peut pas considérer la charge comme étant uniquement sur le niveau de plus faible énergie, c'est à dire le niveau fondamental, sous peine de violer le principe fondamental de l'équilibre détaillé (corolaire de la réversibilité microscopique). C'est ce principe qui impose de faire la somme sur i dans l'équation

(5.11) malgré le temps de calcul supplémentaire nécessaire pour l'évaluer. Il est en effet indispensable de respecter ce principe qui est un problème bien connu notamment en cinétique chimique [Alberty 2004]. Il se formule, pour un processus Markovien dont la définition sera fournie au chapitre suivant, ainsi :

$$\pi_i \Gamma_{if} = \pi_f \Gamma_{fi} \quad (5.14)$$

où π_i est la probabilité d'être dans l'état i . Dans la mesure où les nanocristaux sont faiblement couplés entre eux, les électrons sont considérés comme des particules classiques qui suivent la statistique de Boltzmann. Nous avons donc :

$$\pi_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (5.15)$$

Nous pouvons donc réécrire le principe de l'équilibre détaillé comme :

$$\frac{\Gamma_{if}}{\Gamma_{fi}} = \exp\left(-\frac{E_f - E_i}{k_B T}\right) \quad (5.16)$$

Il est important de bien comprendre que les électrons suivent deux statistiques différentes : une statistique quantique dans chaque nanocristal et une statistique classique au niveau du solide à nanocristaux. Nous verrons que la formule de Marcus, qui permet de calculer l'ensemble des taux de transition $\{\Gamma_{if}\}$ et que nous allons dériver, respecte bien l'équilibre détaillé tout comme la formule de Miller-Abrahams (4.28).

Mais avant, nous pouvons faire certaines simplifications concernant la formule de Bardeen. En effet, dans la mesure où nous considérons que les nanocristaux sont orientés aléatoirement, nous pouvons considérablement simplifier l'équation (5.10) en remplaçant les fonctions d'onde ψ dans la formule de Bardeen par $R/\sqrt{4\pi}$ où R est la partie radiale de la fonction enveloppe (voir le chapitre 1). On obtient alors avec un peu d'analyse :

$$|\beta_{if}|^2 = \left| \frac{d_{ab}^2 \hbar^2}{16m_{\text{out}}^*} \int_0^\pi \frac{1}{2} \left[R_i(r(\theta)) \frac{dR_f}{dr}(r(\theta)) + R_f(r(\theta)) \frac{dR_i}{dr}(r(\theta)) \right] \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} d\theta \right|^2 \quad (5.17)$$

avec

$$r(\theta) = \frac{d_{ab}}{2 \cos \theta} \quad (5.18)$$

et

$$d_{ab} = R_a + R_b + D_{ab} \quad (5.19)$$

où R_a (R_b) est le rayon du nanocristal a (b) et D_{ab} est l'épaisseur d'oxyde entre les nanocristaux a et b . Ces trois dernières équations permettent d'obtenir les résultats

des figures 5.2 et 5.3. De cette figure on peut remarquer que plus les nanocristaux sont petits, plus le couplage entre nanocristaux séparés par une épaisseur d'isolant fixée est grande. Ce résultat témoigne du fait que plus le nanocristal est petit, plus la fonction d'onde est confinée et plus elle déborde dans l'isolant entourant le nanocristal. Aussi, on peut noter que, pour une épaisseur raisonnable de SiO_2 c'est à dire une épaisseur autour de 1 nm et plus, le couplage électronique β est de l'ordre du μeV , ce qui est effectivement faible par rapport à l'énergie thermique $k_B T = 26 \text{ meV}$ à température ambiante. Nous vérifions donc que le régime de transport est bien le régime de faible couplage.

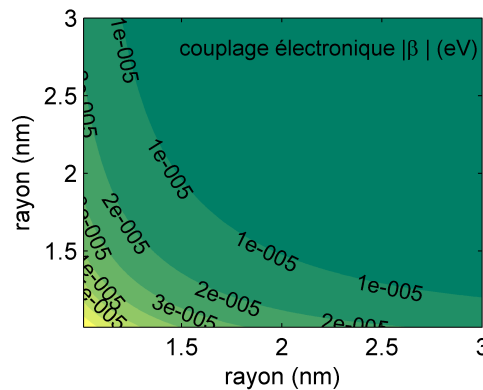


FIGURE 5.2 – Couplage électronique $|\beta|$ entre les deux états électroniques fondamentaux (LUMO) sur deux nanocristaux chacun défini par leur rayon et séparés par 1 nm de SiO_2 .

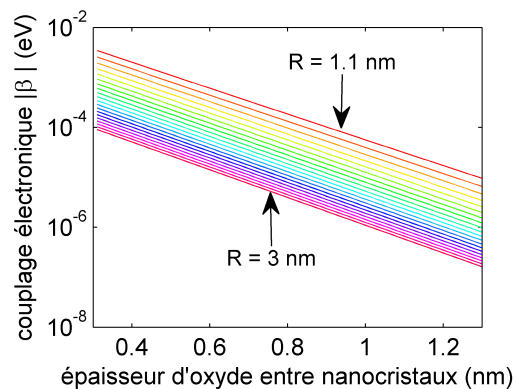


FIGURE 5.3 – Couplage électronique $|\beta|$ entre les deux états électroniques fondamentaux (LUMO) sur deux nanocristaux de même rayon pour différents rayons et en fonction de l'épaisseur de SiO_2 les séparant.

Pour terminer, il faut aussi dériver le couplage électronique entre un nanocristal et une électrode métallique afin de pouvoir simuler le transport dans un dispositif complet. A partir de l'expression des fonctions d'onde dans une électrode métallique au contact d'une barrière tunnel, J. Sée a fourni dans sa thèse l'expression suivante [Sée 2003] :

$$|\beta_{\text{él} \Rightarrow i}|^2 \simeq \left(\frac{\hbar^2}{2m_{\text{out}}^*} \right)^2 \frac{2}{\Omega_{\text{él}}} \frac{k_i^2 e^{-\alpha_i D_{\text{él}-a}}}{k_i^2 + \left(\frac{m_0}{m_{\text{out}}^*} \right)^2 \alpha_i^2} \left| \iint \left(\alpha_i \psi_i + \left| \frac{\partial \psi_i}{\partial x} \right| \right) dS \right|^2 \quad (5.20)$$

avec $dS = dydz$ où S est le plan parallèle à l'électrode situé à mi-distance entre l'électrode et le nanocristal, avec $D_{\text{él}-a}$ l'épaisseur d'oxyde entre l'électrode et le nanocristal et avec $\Omega_{\text{él}}$ le volume de l'électrode. Dans l'équation précédente α_i est défini par :

$$\alpha_i = \sqrt{\frac{2m_{\text{out}}^*(E_b - E_i)}{\hbar^2}} \quad (5.21)$$

et k_i est défini par :

$$k_i = \sqrt{\frac{2m_0(E_i - E_{\text{él}})}{\hbar^2}} \quad (5.22)$$

où $E_{\text{él}}$ est l'énergie du bas de la bande de conduction de l'électrode. La relation (5.20) est une approximation dans le cas où l'énergie du porteur est bien inférieure à la hauteur de la barrière tunnel ce qui est justifié dans le cas étudié dans cette thèse. Les expressions exactes sont données dans la thèse de J. Sée [Sée 2003]. En faisant les mêmes simplifications que pour (5.17), on aboutit au résultat suivant :

$$|\beta_{\text{él} \Rightarrow i}|^2 \simeq \left(\frac{\hbar^2}{2m_{\text{out}}^*} \right)^2 \frac{2}{\Omega_{\text{él}}} \frac{k_i^2 e^{-\alpha_i D_{\text{él}-a}}}{k_i^2 + \left(\frac{m_0}{m_{\text{out}}^*} \right)^2 \alpha_i^2} \left| \frac{d_{\text{él}-a}^2 \sqrt{\pi}}{4} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[\alpha_i R_i(r(\theta)) + \left| \frac{d_{\text{él}-a}}{2r(\theta)} \frac{dR_i}{dr}(r(\theta)) \right| \right] \frac{\sin \theta}{\cos^3 \theta} d\theta \right|^2 \quad (5.23)$$

avec $d_{\text{él}-a} = (2R_a + D_{\text{él}-a})$ et $r(\theta) = d_{\text{él}-a}/2 \cos(\theta)$. Il ne reste plus qu'à calculer la densité d'états dans l'électrode au niveau d'énergie de l'état électronique E_i qui est :

$$g_{\text{él}}(E_i) = \frac{2\Omega_{\text{él}}}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_i - E_{\text{él}}} \quad (5.24)$$

et la statistique d'occupation de ces états qui suit une statistique de Fermi-Dirac :

$$f_{\text{él}}(E_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right) + 1} \quad (5.25)$$

A partir de ces dernières équations on peut calculer les taux d'injection d'électrons depuis une électrode vers un nanocristal (voir la figure 5.4) :

$$\Gamma_{\text{él} \rightarrow a} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i |\beta_{\text{él} \rightarrow i}|^2 g_{\text{él}}(E_i) f_{\text{él}}(E_i) g_i (1 - f_i(n_a)) \quad (5.26)$$

et le taux d'éjection d'électron d'un nanocristal vers une électrode :

$$\Gamma_{a \rightarrow \text{él}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i |\beta_{\text{él} \rightarrow i}|^2 g_i f_i(n_a) g_{\text{él}}(E_i) (1 - f_{\text{él}}(E_i)) \quad (5.27)$$

Les deux dernières équations sont valables pour des électrons, lorsqu'on s'intéresse aux trous il faut remplacer $f_i(n_a)$ par $1 - f_i(n_a)$. Dans les simulations que nous effectuerons, l'origine des énergies est prise au niveau de Fermi de la cathode (voir la figure 5.5).

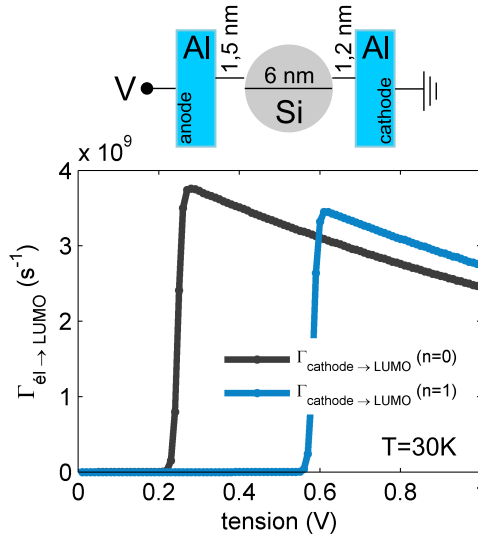


FIGURE 5.4 – Taux d'injection de la cathode au nanocristal contenant un unique niveau électronique LUMO en fonction de la tension appliquée sur l'anode et du nombre de charges n présentes dans le nanocristal. Ces résultats peuvent être comparés à ceux de [Sée 2006] car la géométrie choisie est la même.

Remarque : Nous utilisons dans les équations précédentes (5.23) et (5.17) la dérivé de la partie radiale de la fonction enveloppe des états électroniques. Nous avons vu dans le chapitre 1 que dans l'oxyde, cette partie radiale est la fonction de Bessel sphérique modifiée du deuxième type défini par :

$$k_l(ar) = \sqrt{\frac{\pi}{2ar}} K_{l+1}(ar) \quad (5.28)$$

où K est la fonction de Bessel modifiée du second type et a un paramètre quelconque. La dérivée s'écrit :

$$\frac{dk_l}{dr}(ar) = -\sqrt{\frac{1}{2\pi(ar)^3}}K_{l+1/2}(ar) - \sqrt{\frac{2}{\pi ar}} \left[aK_{l-1/2}(ar) + \frac{l+1/2}{r}K_{l+1/2}(ar) \right] \quad (5.29)$$

Remarque : Dans la théorie orthodoxe du blocage de coulomb où les nanocristaux sont métalliques, les états électroniques dans les nanocristaux forment un continuum. Dans ces conditions le taux de transfert tunnel est donnée par [Wasshuber 2001] :

$$\Gamma_{ab}(\Delta F) = \frac{1}{e^2 R_T} \frac{-\Delta F_{ab}}{1 - \exp\left(\frac{\Delta F_{ab}}{k_B T}\right)} \quad (5.30)$$

où F est l'énergie libre du système et R_T est la résistance tunnel :

$$R_T = \frac{\hbar}{2\pi e^2 |T|^2 g_a g_b} \quad (5.31)$$

Nous retrouvons dans cette résistance tunnel le quantum de conductance $G_0 = 2e^2/h$ et la transparence tunnel T .

Nous voyons d'après le delta de Dirac de l'équation (5.17) que le transfert de charges ne peut se faire que si les niveaux électroniques sont en résonance. Or, comme nous l'avons déjà spécifié dans le chapitre précédent et comme nous l'avons vu pour les transitions optiques (voir le chapitre 3), cette condition est levée par le couplage électron-phonon qui élargit en quelque sorte les niveaux électroniques, c'est ce que nous allons montrer dans la section suivante. Notons que nous ne prendrons pas en compte la largeur des niveaux électroniques dans les calculs de l'éjection ou de l'injection de porteurs vers ou depuis les électrodes [Tisdale 2011, Tvrdy 2011], car cela change peu les résultats [Valentin 2009].

5.2 Elargissement par couplage électron-phonon

Contrairement à ce que nous avons vu dans la section précédente, et comme nous l'avons introduit au chapitre 3 concernant les raies des spectres d'absorption ou d'émission, les niveaux électroniques ne sont pas infiniment fins. Ainsi le delta de Dirac dans l'équation (5.17) doit être remplacé par une fonction qui rende compte de cet élargissement. Dès lors les transitions inélastiques pour lesquelles $E_j \neq E_i$ sont autorisées sans risquer de violer la conservation de l'énergie. Il existe en fait plusieurs sources d'élargissement (broadening en anglais), en particulier un élargissement naturel lié au second principe d'incertitude d'Heisenberg $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ qui est en fait négligeable par rapport à l'élargissement dû au couplage électronique avec un bain de phonons. En effet autour de la température ambiante ($T = 300K$), les atomes s'agitent autour de leur position d'équilibre engendrant en quelque sorte une vibration de l'énergie des niveaux électroniques. On parle, comme on l'a dit au

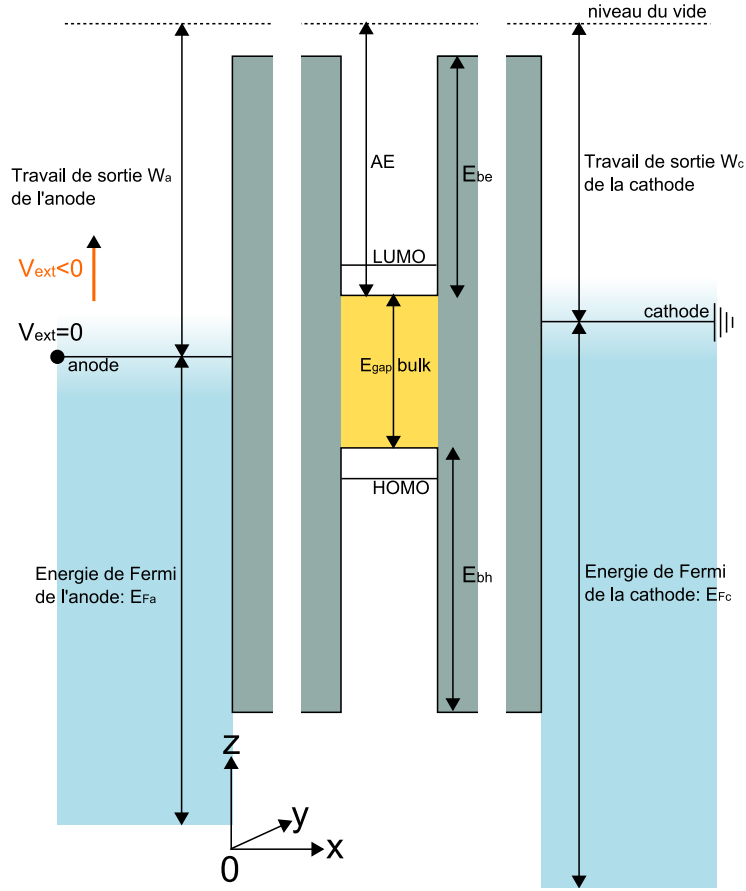


FIGURE 5.5 – Diagramme de bande d'un dispositif Métal (anode) / Solide à nanocristaux / Métal (cathode) avant mise en contact (hors équilibre).

chapitre précédent, de désordre diagonal (ou local) dynamique par opposition au désordre diagonal statique lié au désordre en taille des nanocristaux.

Suivant l'approximation de Born-Oppenheimer (voir le chapitre 1), la fonction d'onde d'un état ne se résume pas à sa partie électronique, c'est en fait le produit de la partie électronique et de la partie phononique

$$\begin{aligned} |\Phi_{im}\rangle &= |\psi_i\rangle|\chi_m\rangle \\ |\Phi_{fn}\rangle &= |\psi_f\rangle|\chi_n\rangle \end{aligned} \quad (5.32)$$

où ψ correspond à l'état électronique et χ correspond à l'état phononique. Étant donné que les phonons sont indépendants :

$$|\chi_m\rangle = \prod_j |im_j\rangle, \quad |\chi_n\rangle = \prod_j |fn_j\rangle \quad (5.33)$$

Ainsi on peut réécrire la règle d'or de Fermi (5.5) :

$$\begin{aligned}\Gamma_{if} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_{fn} | \beta | \Phi_{im} \rangle|^2 \delta(E_{fn} - E_{im}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \beta | \psi_i \rangle|^2 |\langle \chi_n | \chi_m \rangle|^2 \delta(E_{fn} - E_{im})\end{aligned}\quad (5.34)$$

Pour calculer le recouvrement des niveaux de vibration $\langle \chi_n | \chi_m \rangle$, il est nécessaire de faire un certain nombre de remarques préliminaires et de calculs. Notons d'abord que le terme $\langle \psi_f | \beta | \psi_i \rangle$ est, selon l'approximation de Franck-Condon, indépendant de Q . En reprenant l'hamiltonien (4.19) sans le couplage électron-phonon non-diagonal, pour un seul niveau électronique i occupé ($n_i = c_i^\dagger c_i = 1$) et pour un seul mode de phonon nous avons (en laissant de côté le terme $\hbar\omega/2$) :

$$H = E_i + \hbar\omega a^\dagger a + \hbar\omega g(a^\dagger + a) \quad (5.35)$$

Il est alors possible de réécrire cet hamiltonien comme :

$$H = E_i - \hbar\omega g^2 + \hbar\omega b^\dagger b \quad (5.36)$$

avec le nouvel opérateur $b = a + g$. Le couplage électron-phonon a introduit un décalage en énergie du niveau électronique égal à $-\hbar\omega g^2$ correspondant à l'énergie de liaison du polaron que nous avons déjà évoqué. Ce couplage a également décalé l'oscillateur harmonique. En effet, à partir de l'équation (C.29) de l'annexe C :

$$\begin{aligned}a + g &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}(\omega Q + iP^*) + g \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}(\omega(Q + g\sqrt{2\hbar/\omega}) + iP^*)\end{aligned}\quad (5.37)$$

Il apparait donc que l'oscillateur harmonique représentant le mode de phonon est décalé de $g\sqrt{2\hbar/\omega}$ du fait du couplage électron-phonon par rapport à un état inoccupé. Fort de ces remarques, il est possible d'écrire :

$$a_f^\dagger - a_i^\dagger = a_f - a_i = g_f - g_i = -\sqrt{S} \quad (5.38)$$

On retrouve le décalage des paraboles d'équation $\omega^2 Q^2/2$ (voir l'équation (C.28)) noté ΔQ sur la figure 3.3 du chapitre 3.

Nous pouvons reprendre le calcul de $\langle \chi_n | \chi_m \rangle = \prod_j \langle fn_j | im_j \rangle$ en reproduisant la démonstration fournie par [Delerue 2004] et [Bourgoin 1983] et en ayant à l'esprit l'effet de l'opérateur création :

$$|im\rangle = \frac{1}{\sqrt{m!}}(a_i^\dagger)^m |i0\rangle \quad (5.39)$$

Commençons par calculer le recouvrement entre le niveau de vibration $|i0\rangle$ sans phonon et les niveaux de vibration décalés $|fp\rangle$, situation qui se produit quand $T = 0$ K (voir la figure 5.6) :

$$\langle i0|fp\rangle = \frac{1}{\sqrt{p!}} \langle i0|(a_f^+)^p|fp\rangle = \frac{1}{\sqrt{p!}} \langle i0|(a_i^+ - \sqrt{S})^p|fp\rangle = \frac{(-\sqrt{S})^p}{\sqrt{p!}} \langle i0|f0\rangle \quad (5.40)$$

En faisant la remarque suivante à partir de l'équation précédente :

$$\begin{aligned} \sum_{p=0}^{\infty} |\langle i0|fp\rangle|^2 &= \sum_{p=0}^{\infty} |\langle i0|fp\rangle \langle fp|i0\rangle|^2 = 1 \\ &= |\langle i0|f0\rangle|^2 \exp(S) \end{aligned} \quad (5.41)$$

On en déduit que l'intensité relative d'une telle transition est :

$$W_p = |\langle i0|fp\rangle|^2 = \left(\frac{(-\sqrt{S})^p}{\sqrt{p!}} \exp\left(-\frac{S}{2}\right) \right)^2 = \frac{S^p}{p!} \exp(-S) \quad (5.42)$$

Passons maintenant au calcul plus général du recouvrement entre un niveau de vibration $|im\rangle$ quelconque et un niveau $|fn\rangle$ quelconque en notant $n = m + p$:

$$\begin{aligned} \langle im|f(m+p)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{(m+p)!}} \langle im|(a_f^+)^{m+p}|f0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{(m+p)!}} \langle im|(a_i^+ - \sqrt{S})^{m+p}|f0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{(m+p)!}} \sum_{k=0}^m \mathfrak{C}_{m+p}^k (-\sqrt{S})^{m+p-k} \langle im|(a_i^+)^k|f0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{(m+p)!}} \sum_{k=0}^m \mathfrak{C}_{m+p}^k (-\sqrt{S})^{m+p-k} \sqrt{\frac{m!}{(m-k)!}} \langle i(m-k)|f0\rangle \\ &= \sqrt{\frac{m!}{(m+p)!}} \exp\left(-\frac{S}{2}\right) \sum_{k=0}^m \mathfrak{C}_{m+p}^k \frac{(-1)^{m+p-k}}{(m-k)!} (\sqrt{S})^{p+2(m-k)} \end{aligned} \quad (5.43)$$

De cette dernière relation et si on se limite aux termes au premier ordre en S , nous déduisons les trois relations suivantes :

$$\begin{aligned} |\langle in_j|fn_j\rangle|^2 &= 1 - (2n_j + 1)S_j \\ |\langle in_j|fn_j + 1\rangle|^2 &= (n_j + 1)S_j \\ |\langle in_j|fn_j - 1\rangle|^2 &= n_j S_j \end{aligned} \quad (5.44)$$

Il est effectivement possible de se limiter au premier ordre en S_j car $S_j \propto 1/N$ où N correspond au "grand" nombre d'atomes dans le nanocrystal, c'est à dire

$S_j < 1$. Dans ces conditions le nombre de phonons pour chaque mode peut rester le même, augmenter de +1 ou diminuer de -1 lors d'une transition. Ainsi, si au cours d'une transition $p + r$ modes sont excités par +1 et r modes par -1 alors il reste $(3N - p - 2r)$ modes qui ne changent pas de nombre d'occupation. L'intensité d'une telle transition est alors :

$$\begin{aligned} & \left(\prod_{j=1}^{p+r} (n_j + 1) S_j \right) \left(\prod_{k=1}^r n_k S_k \right) \left(\prod_{l=1}^{3N-p-2r} (1 - (2n_l + 1) S_l) \right) \\ &= \left(\prod_{j=1}^{p+r} (n_j + 1) S_j \right) \left(\prod_{k=1}^r n_k S_k \right) \left(\prod_{l=1}^{3N} (1 - (2n_l + 1) S_l) \right) \end{aligned} \quad (5.45)$$

Le passage à la seconde ligne se fait en négligeant $p + 2r$ par rapport à $3N$. La moyenne thermique s'obtient en remplaçant n_j par la probabilité moyenne d'occupation suivant la statistique de Bose-Einstein :

$$\bar{n}_j = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right) - 1} \quad (5.46)$$

On fait ensuite la somme de toutes les transitions possibles pour lesquelles $p + r$ modes sont excités (+1) et r modes sont désexcités (-1). Tous les modes n'ont pas nécessairement la même pulsation. Si l'on fait l'hypothèse que tous les phonons peuvent être approximés par une même pulsation ω , alors cette somme est :

$$W_{p+r,r} = \frac{1}{r!(p+r)!} \left(\sum_{j=1}^{3N} (\bar{n}_j + 1) S_j \right)^{p+r} \left(\sum_{j=1}^{3N} \bar{n}_j S_j \right)^r \left(\prod_{j=1}^{3N} (1 - (2\bar{n}_j + 1) S_j) \right) \quad (5.47)$$

$W_{p+r,r}$ correspond à l'intensité totale des transitions pour lesquelles $p + r$ modes sont excités et r modes sont désexcités. Nous admettons que l'intensité totale de toutes les transitions centrées en $p\hbar\omega$ est :

$$W_p = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!(p+r)!} [(\bar{n} + 1)S]^{p+r} [\bar{n}S]^r \exp[-(2\bar{n} + 1)S] \quad (5.48)$$

où S est le facteur de Huang-Rhys total $S = \sum_j S_j$. Cette expression peut être réécrite en utilisant la fonction de Bessel modifiée I_p :

$$\begin{aligned} W_p &= \left(\frac{\bar{n} + 1}{\bar{n}} \right)^{p/2} \exp[-(2\bar{n} + 1)S] I_p \left(2S\sqrt{\bar{n}(\bar{n} + 1)} \right) \\ &= \exp \left[\frac{p\hbar\omega}{2k_B T} - S \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] I_p \left(\frac{S}{\sinh(\hbar\omega/2k_B T)} \right) \end{aligned} \quad (5.49)$$

Dans cette expression, $p > 0$ ($p < 0$) correspond à l'émission (absorption) de phonons. Si $S \gg 1$ et $|p - S| \ll S$, c'est à dire dans la limite où les phonons sont fortement couplés avec les charges, W_p devient :

$$W_p \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi S \coth(\hbar\omega/2k_B T)}} \exp\left(-\frac{(p-S)^2}{2S \coth(\hbar\omega/2k_B T)}\right) \quad (5.50)$$

L'enveloppe formée par les W_p est une gaussienne centrée sur $p = S$ avec une largeur à mi-hauteur $\Delta E = \sqrt{8 \ln(2) S (\hbar\omega)^2 \coth(\hbar\omega/2k_B T)}$. Ainsi, dans la limite où $\hbar\omega \ll k_B T$, dite limite classique, où les états de vibration forment un quasi-continuum d'états et où $\coth(\hbar\omega/2k_B T) \simeq 2k_B T/\hbar\omega$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} W(h\nu) &= \int W_p \delta[h\nu - (E_f - E_i + p\hbar\omega)] dp \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(E_f - E_i - h\nu + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \end{aligned} \quad (5.51)$$

avec $\lambda = S\hbar\omega$. Notons que si l'électron est couplé à des modes ayant des pulsations différentes, l'élargissement serait fourni par la convolution de l'élargissement induit par chacune de ces pulsations. On peut de même traiter l'élargissement induit par chaque mode de phonon séparément et ensuite faire la convolution.

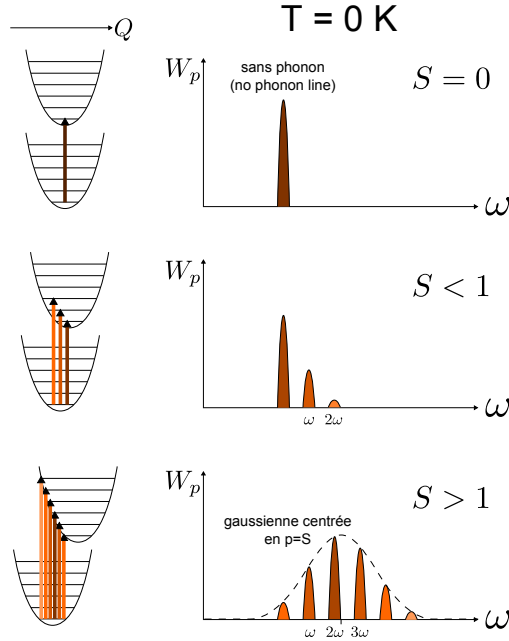


FIGURE 5.6 – Forme de la raie d'absorption pour un mode phononique à $T = 0\text{K}$ en fonction du couplage électron-phonon S obtenu à partir de l'équation (5.42) [Bourgoin 1983].

Ce dernier résultat est donc la démonstration de la substitution (3.5) employée dans le calcul des transitions optiques au chapitre 3. Ce résultat va aussi nous permettre de mettre en évidence l'élargissement des niveaux électroniques dans le

cas d'un transfert tunnel entre deux états i et f localisés sur les deux nanocristaux a et b respectivement. Ce que l'on peut écrire, par analogie avec une réaction chimique, $\text{NC}_a^- + \text{NC}_b \xrightarrow{\Gamma_{ab}} \text{NC}_a + \text{NC}_b^-$. Puisque les nanocristaux sont faiblement couplés, on fait l'hypothèse que la charge est couplée aux phonons du nanocristal sur lequel elle se trouve d'où :

$$\begin{aligned} |\Phi_{im_a m_b}\rangle &= |\psi_i\rangle |\chi_{m_a}\rangle |\chi_{m_b}\rangle \\ |\Phi_{fn_a n_b}\rangle &= |\psi_f\rangle |\chi_{n_a}\rangle |\chi_{n_b}\rangle \end{aligned} \quad (5.52)$$

où χ_{m_a} (χ_{m_b}) correspond à l'état phononique du nanocristal a (b). Ainsi on peut réécrire une nouvelle fois la règle d'or de Fermi (5.5) :

$$\begin{aligned} \Gamma_{if} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_{fn_a n_b} | \beta | \Phi_{im_a m_b} \rangle|^2 \delta(E_{fn_a n_b} - E_{im_a m_b}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \beta | \psi_i \rangle|^2 |\langle \chi_{n_a} | \chi_{m_a} \rangle|^2 |\langle \chi_{n_b} | \chi_{m_b} \rangle|^2 \delta(E_{fn_a n_b} - E_{im_a m_b}) \end{aligned} \quad (5.53)$$

En utilisant exactement les mêmes approximations que pour obtenir l'équation (5.51), on obtient :

$$\begin{aligned} \Gamma_{if} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \beta | \psi_i \rangle|^2 \sum_{p_a, p_b} W_{p_a} W_{p_b} \delta[(E_f - \lambda_b) - (E_i - \lambda_a) + p_a \hbar \omega_a + p_b \hbar \omega_b] \\ &\rightarrow \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \beta | \psi_i \rangle|^2 \iint W_{p_a} W_{p_b} \delta[(E_f - \lambda_b) - (E_i - \lambda_a) + p_a \hbar \omega_a + p_b \hbar \omega_b] dp_a dp_b \end{aligned} \quad (5.54)$$

avec $\lambda_{(a,b)} = \sum_j S_j^{(a,b)} \hbar \omega_j^{(a,b)}$ qui correspond à l'énergie de relaxation, aussi appelée décalage de Franck-Condon, c'est à dire à l'énergie de liaison du polaron. Il faut noter que les facteurs de Huang-Rhys $\{S_j\}$ correspondent directement au couplage électron-phonon diagonal $S_j = g_j^2$ pour le transport car on passe d'un état vide à un état occupé tandis que pour les transitions optiques, la charge passe d'un état fondamental à un état excité d'où $S_j = \Delta g_j^2$. L'équation précédente montre que le principe de conservation de l'énergie est respecté au moment du transfert tunnel par l'excitation de p_a et p_b phonons dans les nanocristaux a et b respectivement. Le passage à la limite continue (deuxième ligne de l'équation précédente) montre que l'intégrale correspond à la convolution de l'élargissement des niveaux électroniques (voir la figure 5.7) [Lampin 1998]. En utilisant l'expression (5.50), on peut réécrire l'équation précédente :

$$\Gamma_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\beta_{if}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{ab}k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{if} + \lambda_{ab}}{4\lambda_{ab}k_B T}\right) \quad (5.55)$$

avec $\lambda_{ab} = \lambda_a + \lambda_b$. Ainsi seules les énergies de polarisation lentes et les énergies de Franck-Condon contribuent à λ tandis que les énergies de polarisation lentes et rapides ainsi que les énergies de Franck-Condon contribuent à ΔE . Cette dernière

expression est connue sous le nom de formule de Marcus. On peut aussi noter que cette formule s'identifie à la relation d'Arrhenius $\Gamma \propto \exp(-\Delta G^+/k_B T)$ avec une énergie d'activation ΔG^+ qui s'écrit :

$$\Delta G_{if}^+ = \frac{(\Delta G_{if}^0 + \lambda_{ab})^2}{4\lambda} \quad (5.56)$$

fonction de l'énergie libre ΔG_{if}^0 (égale à ΔE_{if} car on néglige la variation d'entropie) et d'une énergie de réorganisation λ_{ab} définie comme l'énergie nécessaire pour réorganiser la structure atomique de l'état initial à l'état final sans que la charge soit transférée. La figure 5.8 montre que le pic de résonance entre les niveaux i et f est décalé. Le taux de transfert est maximum lorsque $\Delta E_{if} = -\lambda_{ab}$. En effet le fait que le mouvement des atomes soit lent par rapport au saut tunnel donne naissance à une barrière d'énergie d'activation supplémentaire qui correspond à l'énergie de liaison du polaron $\lambda_{ab} = E_{\text{pol}}/2$. Par ailleurs, la largeur de la résonance est proportionnelle à λ_{ab} car le couplage électron-phonon induit un élargissement gaussien de la résonance d'après la formule de Marcus, c'est à dire dans la limite classique ($\hbar\omega \ll k_B T$). Notons pour finir que cette théorie a été employé avec succès pour caractériser des nanocristaux de CdSe en spectroscopie tunnel (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) [Jdira 2008b, Sun 2009].

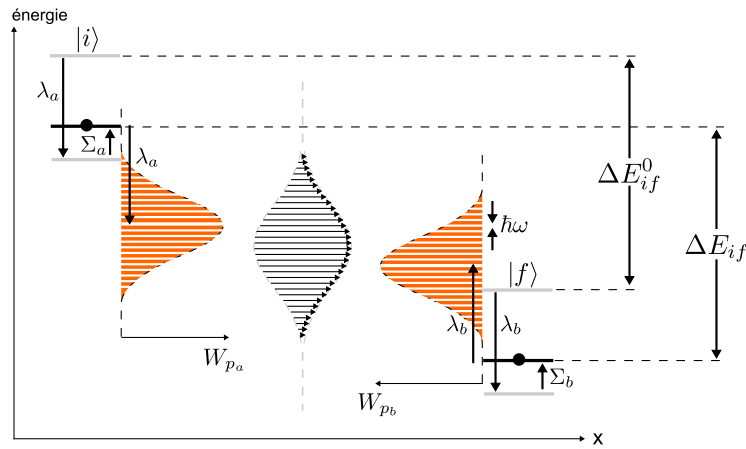


FIGURE 5.7 – La probabilité de saut inélastique totale entre deux états d'énergie correspond à la somme des transitions "élastiques" (représentées par des flèches) pour lesquelles p_a phonons sont excités dans le nanocristal a et p_b phonons sont excités dans le nanocristal b . ΔE^0 correspond à la différence entre les niveaux d'énergie calculés dans le chapitre 1. A partir du moment où une charge occupe ces niveaux, ils sont décalés par la self-énergie Σ calculée dans le chapitre 2 et par l'énergie de relaxation c'est à dire l'énergie de liaison du polaron λ .

Un problème persiste, toute la théorie développée précédemment n'a fait intervenir que les phonons des nanocristaux sans considérer la matrice. Marcus a introduit

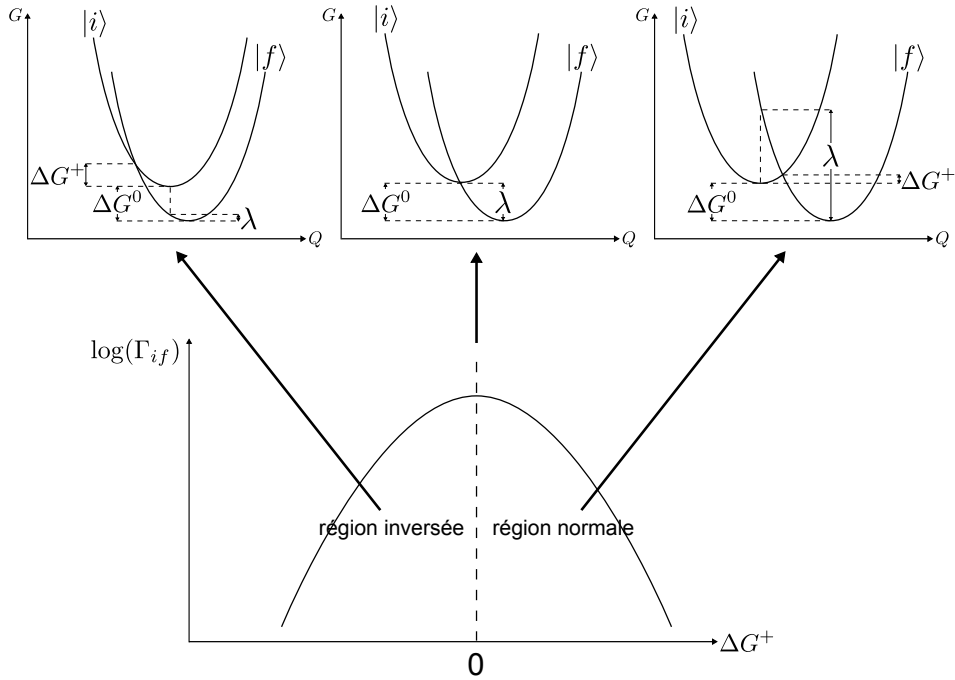


FIGURE 5.8 – Variation de Γ en fonction de l'énergie libre ΔG^0 pour une énergie de réorganisation λ constante. Q est la coordonnée de réaction qui représente le déplacement de tous les atomes y compris ceux de la matrice.

une énergie de réorganisation supplémentaire pour expliquer l'influence du solvant dans les réactions chimiques faisant intervenir un transfert de charge [Marcus 1956] (voir la figure 5.9) :

$$\lambda_{ab}^{\text{out}} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2R_a} + \frac{1}{2R_b} - \frac{1}{d_{ab}} \right) \left(\frac{1}{n_{\text{matrice}}^2} - \frac{1}{\epsilon_{\text{matrice}}^0} \right) \quad (5.57)$$

Ce qui fait que l'énergie de réorganisation totale dans la théorie de Marcus est finalement :

$$\lambda_{ab} = \lambda_a^{\text{in}} + \lambda_b^{\text{in}} + \lambda_{ab}^{\text{out}} \quad (5.58)$$

Les deux premiers termes correspondent, comme nous l'avons vu, au couplage électron-phonon dans les nanocristaux (appelé énergie "inner-sphere" ou énergie de réorganisation intramoléculaire dans la littérature). Dans le silicium, les charges sont couplées aux phonons par un potentiel de déformation, λ^{in} est connu pour décroître en $1/R^3$ mais nous utilisons dans la suite de cette thèse une valeur constante $\lambda^{\text{in}} = 12 \text{ meV}$ trouvée dans la littérature [Brus 1996]. Le dernier terme (5.57) prend en compte la réponse du champ de polarisation de la matrice (appelé énergie "outer-sphere", énergie de réorganisation intermoléculaire ou encore énergie de réorganisation du solvant dans la littérature). En effet la constante diélectrique statique $\epsilon_{\text{matrice}}^0$ prend en compte la partie électronique et la partie atomique tandis que

la constante diélectrique dynamique (ou optique) $\varepsilon_{\text{matrice}}^{\infty} = n_{\text{matrice}}^2$ ne prend en compte que la partie électronique car les atomes n'ont pas le temps de suivre l'excitation optique, ainsi la différence $1/n_{\text{matrice}}^2 - 1/\varepsilon_{\text{matrice}}^0$ correspond à la réponse des atomes uniquement.

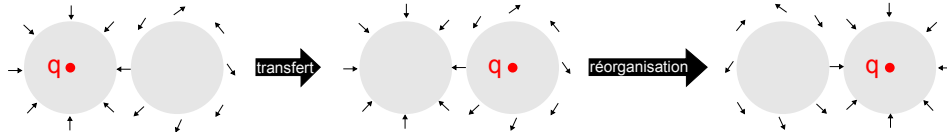


FIGURE 5.9 – Représentation schématique de la réorganisation des dipôles électriques dans la matrice autour de la charge suite au transfert tunnel de cette charge entre deux nanocristaux.

Il se trouve que la matrice de SiO_2 est polaire et que ce terme doit être pris en compte. Nous utilisons $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$ dans cette thèse. Le terme λ^{out} est même prépondérant (voir la figure 5.10), il est donc essentiel de ne pas le négliger. C'est notamment ce qui a permis à Brus d'expliquer la plus grande conductance observée dans le silicium poreux lorsque celui-ci est plongé dans l'eau [Brus 1996], l'eau étant un liquide polaire. Cette observation s'explique par le fait que la nature polaire de la matrice permet d'élargir encore plus les niveaux électroniques ce qui augmente la probabilité de saut inélastique et donc la conductivité globale du matériau (sauf dans le cas peu probable où tous les états localisés sont en résonance).

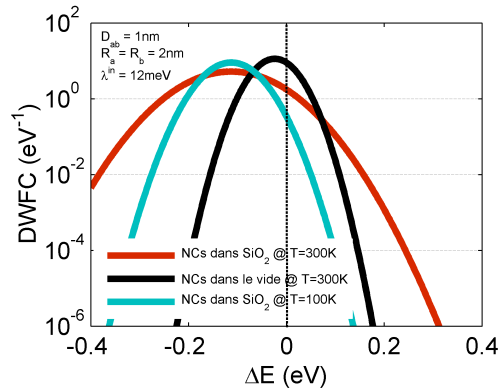


FIGURE 5.10 – Représentation de l'équation (5.55) en fonction de la différence d'énergie ΔE entre les deux états électroniques considérés.

Remarques : Il est intéressant de remarquer que les développements théoriques présentés dans cette section entretiennent de nombreux liens avec d'autres théories :

1. La formule de Miller-Abrahams et la formule de Marcus sont deux cas limites d'une formule plus générale. La formule de Miller-Abrahams est valide pour un faible couplage électron-phonon et une faible température tandis que la formule de Marcus est valable pour un fort couplage électron-phonon et à une haute température [Coropceanu 2007]. Notons aussi que la région inversée (voir la figure 5.8) est absente dans la formule de Miller-Abrahams.

2. Le modèle de transport du petit polaron de Holstein [Holstein 1959] donne l'équation :

$$\Gamma = \frac{\beta^2}{\hbar^2 \omega} \sqrt{\frac{\pi \sinh(\hbar\omega/2k_B T)}{g^2}} \exp[-2g^2 \tanh(\hbar\omega/4k_B T)] \quad (5.59)$$

On retrouve, dans la limite classique $\hbar\omega \ll k_B T$, la formule de Marcus dans le cas $\Delta E = 0$ [Coropceanu 2007] :

$$\Gamma = \frac{\beta^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2E_{\text{pol}} k_B T}} \exp[-E_{\text{pol}}/2k_B T] \quad (5.60)$$

3. L'équivalent de la formule de Marcus dans la limite quantique $\hbar\omega \gg k_B T$ et lorsque le couplage électron-phonon se fait avec un seul mode ($\hbar\omega \gg k_B T$) est donné par la formule de Jortner [Jortner 1976, Barbara 1996, Bredas 2005] :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \sum_p \exp(-S) \frac{S^p}{p!} \exp\left(-\frac{(\lambda + p\hbar\omega + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (5.61)$$

λ correspond ici à l'énergie de réorganisation de l'environnement traité dans la limite classique.

4. Lorsque le couplage électronique est fort, les surfaces de potentiel sont éclatées (voir la figure 5.11) et le transfert d'électron passe par un état de transition. Dans ce cas la théorie qui s'applique est la théorie de l'état de transition qui conduit à l'équation d'Eyring :

$$\Gamma = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^+}{RT}\right) \quad (5.62)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Remarque : Rappelons que l'énergie libre de Gibbs est une fonction de l'enthalpie $H = E + PV$ et de l'entropie S défini par :

$$G = H - TS = E + PV - TS \quad (5.63)$$

Pour une température, une pression et un volume constant (comme c'est le cas ici) :

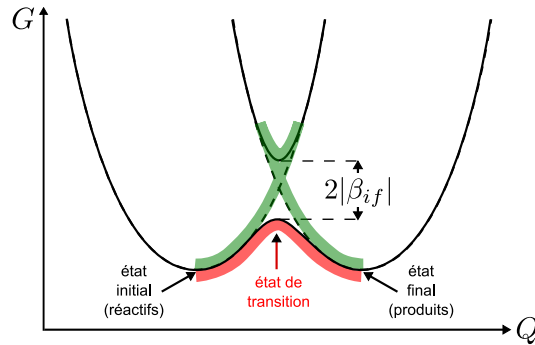


FIGURE 5.11 – Représentation de l'adiabaticité d'une réaction de transfert électronique. En vert est schématisé le chemin de réaction pour une transition fortement non adiabatique (faible couplage électronique). En rouge est schématisé le chemin de réaction pour une transition fortement adiabatique (fort couplage électronique).

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S \quad (5.64)$$

Or dans ce qui précède la variation d'entropie relative au mécanisme cinétique de transfert électronique n'est pas prise en compte. Plus exactement, l'entropie d'activation ΔS^+ est négligée, en revanche l'entropie globale est assurée par l'algorithme Monte-Carlo que nous présentons dans le chapitre suivant. Cette approximation est justifiée par le fait que le transfert d'électron d'un nanocrystal à un autre ne change pas la nature des nanocristaux. On entend par là que, contrairement à certaines réactions chimiques, le mécanisme de transfert n'est pas associatif ou dissociatif, c'est dire que les nanocristaux ne se lient pas ou ne se dissocient pas parallèlement au transfert de charge auquel cas le changement d'entropie serait important. Notons que dans le cas associatif $\Delta S < 0$ et dans le cas dissociatif $\Delta S > 0$.

En guise de conclusion pour cette section, nous avons vu que le couplage électron-phonon dans les nanocristaux et avec le champ de polarisation de la matrice permet d'élargir les niveaux électroniques ce qui augmente la probabilité de saut tunnel inélastique et augmente globalement la conductivité du solide à nanocristaux. Il ne reste désormais plus qu'à évaluer le terme ΔE dans la formule de Marcus pour finir d'obtenir l'équation générale de transfert tunnel entre nanocristaux et entre un nanocrystal et une électrode.

5.3 Traitement de l'électrostatique

La densité de nanocristaux dans l'empilement cubique par exemple se situe autour de 10^{18} nanocristaux/cm³. Par conséquent, si on souhaite connaître l'influence du nombre de charges par nanocrystal sur la mobilité, on ne peut négliger les interactions entre électrons et en particulier le blocage de coulomb. Les interactions de

charges positionnées sur un même nanocristal on déjà été évaluées dans le chapitre 2, en revanche les interactions entre charges positionnées sur des nanocristaux différents ne l'ont pas été. C'est l'objet de cette section.

De manière générale, les équations de transport pour des charges indépendantes doivent être couplées à une équation qui rende compte de l'interaction des charges entre elles. Dans un dispositif semi-conducteur "massif", les équations de dérive-diffusion sont couplées à l'équation de Poisson (voir le chapitre 1). On peut, de la même manière, coupler un code Monte-Carlo cinétique que nous utiliserons dans la suite avec la résolution de l'équation de Poisson [Meng 2011]. Cependant, pour des raisons de temps de calcul, nous utilisons ici une méthode développée pour un matériau organique entre deux électrodes métalliques [Casalegno 2010] que nous étendons au cas d'un solide à nanocristaux avec des conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. Ces conditions permettant de s'affranchir de l'effet des surfaces sur les propriétés simulées.

La différence d'énergie vue par une charge lorsqu'elle passe d'un état i un état f est en fait la somme de quatre termes :

$$\Delta E_{if} = \Delta E_{if}^0 + \Delta E_{ab}^F + \Delta E_{ab}^C - \Delta \lambda_{ab} \quad (5.65)$$

où le dernier terme $\Delta \lambda_{ab} = \lambda_b - \lambda_a$ est nul dans la mesure où nous avons pris une valeur constante pour λ^{in} . Le premier terme correspond à la différence d'énergie des états i et f calculés dans le chapitre 1. Il inclut donc le confinement quantique :

$$\Delta E_{if}^0 = E_f - E_i \quad (5.66)$$

Le second terme est dû à l'influence sur les niveaux électroniques du champ électrique extérieur appliqué F_{ext} suivant x :

$$\Delta E_{ab}^F = qF_{\text{ext}} (x_b - x_a) \quad (5.67)$$

Le troisième terme correspond au changement de potentiel électrostatique (hors champ électrique appliqué) :

$$\Delta E_{ab}^C = (\Sigma_b + n_b E_b^{\text{e-e}}) - (\Sigma_a + (n_a - 1) E_a^{\text{e-e}}) + q\Delta V_{ab} \quad (5.68)$$

L'équation (5.68) est la somme de deux contributions, la première partie étant issue des self-énergies et énergies de charge calculées au chapitre 2 et l'autre, c'est à dire le dernier terme de la somme, qui est issu de l'interaction coulombienne entre des charges localisées sur différents nanocristaux. La différence de potentiel ΔV_{ab} à évaluer pour une charge passant du nanocristal a au nanocristal b est :

$$\begin{aligned}
\Delta V_{ab} &= V_b - V_a - V_b^a = \sum_{i=1}^N n_i V_b^i - \sum_{i=1}^N n_i V_a^i - V_b^a \\
&= \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{out}}} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \\ |\mathbf{r}_{ib}+\mathbf{R}| \neq 0}} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ib}+\mathbf{R}|} \right) \\
&\quad - \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{out}}} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \\ |\mathbf{r}_{ia}+\mathbf{R}| \neq 0}} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ia}+\mathbf{R}|} \right) \\
&\quad - \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{out}}} \left(\sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ab}+\mathbf{R}|} \right) \\
&= \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{out}}} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \\ |\mathbf{r}_{ia}+\mathbf{R}| \neq 0, \\ |\mathbf{r}_{ib}+\mathbf{R}| \neq 0}} \left(\frac{n_i - \delta_{ia}}{|\mathbf{r}_{ib}+\mathbf{R}|} - \frac{n_i}{|\mathbf{r}_{ia}+\mathbf{R}|} \right) \right\} + \frac{q(n_a - n_b - 1)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{out}}|\mathbf{r}_{ab}|}
\end{aligned} \tag{5.69}$$

où V_b est le potentiel créé dans le nanocrystal b par les charges hors de ce nanocrystal et V_b^a est le potentiel créé dans le nanocrystal b par une charge dans le nanocrystal a . N est le nombre total de nanocristaux dans le domaine de simulation. Du fait des conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace, les sommes se font sur les répliques notées \mathbf{R} du domaine de simulation. $\mathbf{R} = (m_x X, m_y Y, m_z Z)$ où $m_{x,y,z} \in \mathbb{Z}$. Les sommes dans le calcul de V_a et V_b sont divergentes car le domaine de simulation n'est pas neutre lorsqu'on introduit un type de charge donné (électron ou trou) pour évaluer leur mobilité μ . Cependant la dernière ligne de l'équation précédente nous permet de vérifier que la différence de potentiel ΔV_{ab} converge car la série alternée entre crochet est conditionnellement convergente. Ceci dit cette série converge très lentement et rend le calcul très long. Pour contourner ce problème, on utilise une solution bien connue : la somme d'Ewald pour le calcul des V_b^a :

$$V_b^a = \frac{q}{4\pi\epsilon_{\text{out}}\epsilon_0} \left[\sum_{\mathbf{R}} \frac{\text{erfc}(\beta|\mathbf{r}_{ab}+\mathbf{R}|)}{|\mathbf{r}_{ab}+\mathbf{R}|} + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} \exp\left(\frac{-|\mathbf{k}|^2}{4\beta^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ab}) \right] \tag{5.70}$$

Dans cette dernière relation $\Omega = X.Y.Z$ est le volume de la boîte de simulation, β est le paramètre d'Ewald, et $\mathbf{k} = (2\pi k_x/X, 2\pi k_y/Y, 2\pi k_z/Z)$ est le vecteur de l'espace réciproque avec $k_{x,y,z} \in \mathbb{Z}$. La restriction des sommes dans l'espace réel et dans l'espace réciproque sur deux images, c'est à dire avec $m_{x,y,z} \in [-2, 2]$ et $k_{x,y,z} \in [-2, 2]$ donne une bonne précision avec $\beta = 2/\Omega^{1/3}$.

Les potentiels V_b^a sont tous calculés et mis en mémoire avant les itérations Monte-Carlo. A chacune des itérations une charge se déplace d'une position initiale i à une position finale f et le potentiel sur chaque nanocristal est aisément mis à jour : on retire le potentiel V_a^i et on ajoute le potentiel V_a^f sur les N nanocristaux de la boîte de simulation. De cette manière, le calcul est très rapide et le potentiel sur chaque nanocristal peut être remis à jour à chaque itération Monte-Carlo. Cette solution est équivalente à la résolution de l'équation de Poisson tout en étant beaucoup plus rapide. Notons quand même que nous avons supposé les charges ponctuelles et le milieu homogène pour pouvoir utiliser et bénéficier de cette procédure.

Si on s'intéresse maintenant à la simulation d'un dispositif, c'est à dire qu'on cherche à simuler des $I(V)$ au lieu de simuler des mobilités fonction du champ électrique ($\mu(F)$), il faut considérer le matériau actif entre deux électrodes métalliques. Ces électrodes, en plus d'ajouter des problèmes d'injection et d'éjection de charges qui peuvent influencer considérablement le transport électronique, ont un impact sur l'électrostatique du système. Nous utilisons les résultats récents de [Casalegno 2010] qui permettent de prendre en compte l'influence des électrodes métalliques sur le potentiel créé par les charges dans un matériau semi-conducteur. En effet, les électrodes imposent des conditions aux limites de Dirichlet ($V = Ct$) lorsqu'on résout l'équation de Poisson. La méthode présentée dérive de la méthode des charges images qui permet, par l'ajout de charges fictives, de calculer le potentiel en sommant simplement le potentiel créé par chaque charge (loi de Coulomb) sans se soucier des conditions aux limites qui sont mimées par l'addition de ces charges virtuelles.

En effet si on met une charge à proximité d'une surface métallique, la condition aux limites $V = Ct$ sur cette surface est reproduite si l'on remplace cette surface par une charge virtuelle symétrique de la charge considérée par rapport à la surface métallique (voir la figure 5.12). Il est en définitive plus simple de faire l'hypothèse que $V = 0$ sur les électrodes, de calculer le potentiel créé par les charges (réelles et fictives) puis d'ajouter le potentiel créé dans le matériau par la polarisation du dispositif.

Rappelons que pour N charges, l'énergie électrostatique totale est :

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i \quad (5.71)$$

Si on prend deux charges à proximité d'une surface métallique (voir la figure 5.12), l'énergie électrostatique totale des deux charges est

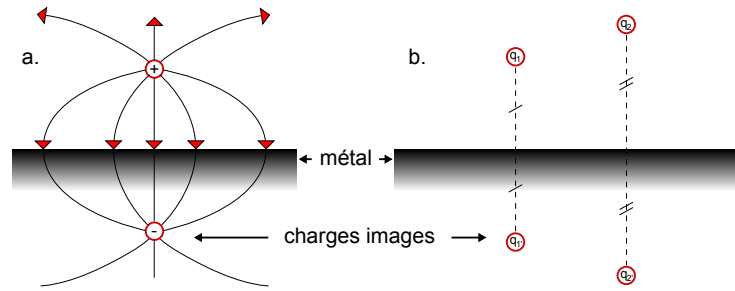


FIGURE 5.12 – a. Représentation schématique des lignes de champs pour une charge à proximité d'une surface métallique. b. Représentation schématique de deux charges à proximité d'une surface métallique et de leur charge image respective.

$$\begin{aligned}
 E_{2q+M} &= \frac{1}{2}(q_1 V_1 + q_2 V_2) \\
 &= \frac{1}{2} \left[\frac{q_1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{q_2}{r_{12}} + \frac{q'_1}{r_{11'}} + \frac{q'_2}{r_{12'}} \right) + \frac{q_2}{4\pi\epsilon} \left(\frac{q_1}{r_{21}} + \frac{q'_1}{r_{21'}} + \frac{q'_2}{r_{22'}} \right) \right] \quad (5.72) \\
 &= \frac{q_1}{8\pi\epsilon} \left[\frac{q_1 q_2}{r_{12}} + \frac{q'_1 q'_2}{r_{1'2'}} + \frac{q_1 q'_2}{r_{12'}} + \frac{q'_1 q_2}{r_{1'2}} + \frac{q_1 q'_1}{r_{11'}} + \frac{q_2 q'_2}{r_{22'}} \right]
 \end{aligned}$$

et l'énergie totale des 4 charges (2 réelles + 2 fictives) est

$$\begin{aligned}
 E_{4q} &= \frac{1}{2} [q_1 V_1 + q_2 V_2 + q'_1 V'_1 + q'_2 V'_2] \\
 &= \frac{1}{2} (2q_1 V_1 + 2q_2 V_2) \quad (5.73) \\
 &= 2E_{2q+M}
 \end{aligned}$$

Ces équations montrent que l'énergie électrostatique des deux charges réelles en présence d'une surface métallique est égale à la moitié de l'énergie électrostatique des 4 charges (en faisant abstraction de la surface métallique).

Sur la figure 5.13 est représenté un matériau semi-conducteur d'épaisseur X (matériau actif du dispositif) pris en sandwich entre deux électrodes métalliques. Ce dispositif est considéré comme infini dans les deux autres directions de l'espace du fait des conditions aux limites périodiques dans ces directions. On peut remarquer sur cette figure que le fait de mettre une charge dans le semi-conducteur induit deux charges images qui elles-mêmes induisent une charge image chacune et ainsi de suite jusqu'à donner naissance à une structure périodique et infinie de période $2X$. Nous pouvons donc prendre en compte l'effet des électrodes métalliques en changeant de représentation. La structure qui est répliquée périodiquement dans les trois directions de l'espace a désormais un volume $\Omega = 2X.Y.Z$. Ainsi il suffit de reprendre les mêmes équations qu'en l'absence d'électrodes avec quelques différences (écrites en rouge) :

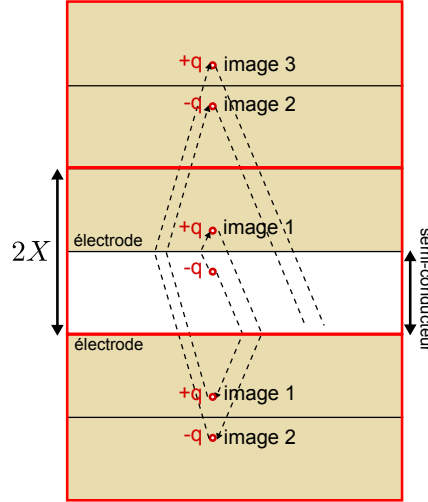


FIGURE 5.13 – Représentation schématique d'un matériau semi-conducteur d'épaisseur X entre deux électrodes métalliques avec une charge $-q$ et ses charges images associées.

$$\Delta E_{ij} = \Delta E_{ij}^0 + \Delta E_{ab}^V + \Delta E_{ab}^C + \Delta E_{ab}^W \quad (5.74)$$

Le second terme remplace ΔE_{ab}^F puisque le champ extérieur est appliqué par la polarisation sur l'anode (voir la figure 5.14) :

$$\Delta E_{ab}^V = \Delta E_{ab}^F = q \frac{V}{X} (x_b - x_a) \quad (5.75)$$

Le dernier terme ajoute un champ électrique induit par la différence des travaux de sortie entre l'anode et la cathode. Ce champ électrique permet la séparation des charges dans les conditions de court-circuit ($V_{ext} = 0$) (voir la figure 5.14). Il est défini par :

$$\Delta E_{ab}^W = \frac{q}{|q|} \frac{W_{anode} - W_{cathode}}{X} (x_b - x_a) \quad (5.76)$$

Ensuite nous avons :

$$\Delta E_{ab}^C = (\Sigma_b + n_b E_b^{e-e}) - (\Sigma_a + (n_a - 1) E_a^{e-e}) + \frac{1}{2} q \Delta V_{ab} \quad (5.77)$$

avec

$$\Delta V_{ab} = V_b - V_a - V_b^a = \sum_{i=1}^{2N} n_i V_b^i - \sum_{i=1}^{2N} n_j V_a^i - V_b^a \quad (5.78)$$

et

$$V_b^a = \frac{q}{4\pi\epsilon_{\text{out}}\epsilon_0} \left[\sum_{\mathbf{R}} \frac{\text{erfc}(\beta|\mathbf{r}_{ab} + \mathbf{R}|)}{|\mathbf{r}_{ab} + \mathbf{R}|} + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} \exp\left(\frac{-|\mathbf{k}|^2}{4\beta^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ab}) \right] \quad (5.79)$$

où $\Omega = 2.X.Y.Z$, $\mathbf{k} = (\pi k_x/X, 2\pi k_y/Y, 2\pi k_z/Z)$ et $\mathbf{R} = (2m_x X, m_y Y, m_z Z)$. Notons pour finir que nous n'avons plus à nous soucier de la convergence du calcul de ΔV_{ab} , en effet dans le cas où les électrodes sont prises en compte, la condition de neutralité est automatiquement vérifiée par l'introduction des charges images.

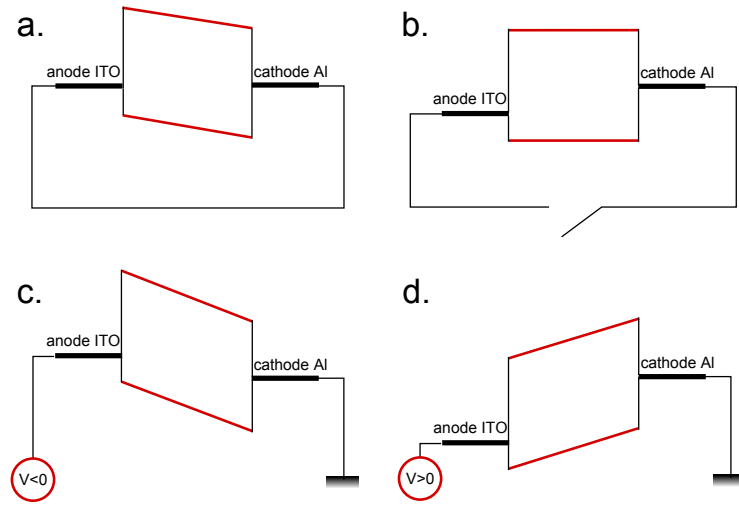


FIGURE 5.14 – Schéma de bande d'un dispositif métal (anode) / isolant / métal (cathode) pour lequel $W_{\text{anode}} - W_{\text{cathode}} > 0$ en fonction de la polarisation V appliquée à l'anode. a. circuit fermé (court circuit). b. circuit ouvert. c. polarisation négative d. polarisation positive.

Pour conclure, nous avons établi tout le nécessaire pour calculer les probabilités de saut tunnel inélastique par unité de temps entre nanocristaux mais aussi entre une électrode et un nanocristal. En résumé, ces taux sont calculés dans le cadre de la théorie de Marcus avec un faible couplage entre états électroniques évalué grâce la formule de Bardeen. Ainsi l'influence du couplage électron-phonon dans les nanocristaux et du couplage avec le champ de polarisation dans la matrice est pris en compte. De plus, les interactions électron-électron à longue distance sont également prises en compte avec ou sans la présence d'électrodes métalliques. Nous allons maintenant voir dans le chapitre suivant comment utiliser ces taux pour simuler la mobilité des charges dans un solide à nanocristaux ou le courant dans un dispositif anode/solide à nanocristaux/cathode.

Résolution numérique de l'équation du transport

Les résultats des chapitres précédents fournissent la description physique du problème abordé. Il est maintenant nécessaire de résoudre ce problème. Nous allons voir dans ce chapitre que cette résolution est un problème en soit. Nous adoptons ici un algorithme Monte-Carlo Cinétique accéléré, dont le principe est détaillé, afin d'évaluer puis de discuter l'influence du désordre inhérent à ces nouveaux matériaux. Influence d'ailleurs mal connue qui se trouve souvent invoquée dans la littérature pour interpréter des caractérisations électriques. Cet algorithme permet aussi de simuler et de discuter l'influence d'une forte concentration de charges.

Ces résultats seront d'ailleurs d'un grand secours pour interpréter nos propres résultats de caractérisation électrique obtenus sur l'échantillon présenté en annexe

A. Aussi nous verrons que les mobilités calculées sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieures aux résultats de la littérature. Enfin nous verrons que l'on peut, sous certaines conditions, établir un modèle de mobilité analytique.

Sommaire

6.1	Les différentes méthodes de résolution	116
6.2	L'algorithme Monte-Carlo Cinétique accéléré	117
6.3	Résultats de simulation	124
6.4	Modèle de mobilité analytique	132

Comme nous l'avons déjà mentionné, la charge passe un temps relativement long dans le nanocristal entre le premier saut tunnel qui lui a permis d'y entrer et le saut tunnel qui la fera sortir. Ainsi la charge s'est thermalisée et les états électroniques peuvent être décrits comme des états stationnaires (indépendants du temps) [Sickafus 2007]. L'état d'occupation des nanocristaux décrit alors l'état du système et les probabilités de transition caractérisent le changement d'état du système. Ainsi, la cinétique du système est déterminée par ces sauts tunnels, et à chacun de ses sauts le système perd la mémoire de ce qui s'est produit précédemment. Ces événements tunnels sont donc indépendants [Rana 1998], c'est ce qu'on appelle une chaîne de Markov. L'évolution temporelle de la probabilité d'occupation p_a d'un état a , c'est à dire d'un nanocristal dans notre cas, est donc déterminée par une équation maîtresse dite Markovienne, plus couramment nommée équation de Pauli (dont l'analogie semi-classique est l'équation de Boltzmann pour la fonction de distribution [Pottier 2007]) :

$$\frac{dp_a}{dt} = - \sum_{b \neq a} [\Gamma_{ab} p_a - \Gamma_{ba} p_b] \quad (6.1)$$

L'évolution temporelle de cette probabilité se comprend facilement comme la différence entre les charges qui entrent et celles qui sortent.

6.1 Les différentes méthodes de résolution

La résolution de l'équation maîtresse Markovienne (6.1) se fait de plusieurs manières :

- Soit on se place en régime permanent $\frac{dp_a}{dt} = 0$ auquel cas on obtient un système d'équations linéaires (voir [van der Holst 2009] et [Koster 2010]).
- Soit on utilise un algorithme de type Monte-Carlo Cinétique (Kinetic Monte-Carlo, KMC) qui nous permet d'accéder au régime transitoire comme au régime permanent.

La résolution du système d'équations linéaires ne permet pas de traiter facilement les interactions coulombiennes entre charges dans ce formalisme. En effet, les taux $\{\Gamma_{ab}\}$ ne peuvent être indépendants des probabilités d'occupation lorsqu'on prend en compte les interactions électron-électron. Pour traiter ces interactions, soit on ajoute un terme de blocage limitant le nombre de charges maximum dans un nanocristal soit on fait une approximation de type champ moyen mais ces méthodes rendent le système non-linéaire ce qui implique une résolution numérique spécifique [Rühle 2011]. Nous pouvons aussi écrire l'équation (6.1) différemment et définir P comme l'état, non pas d'occupation d'un nanocristal, mais comme l'état du réseau de nanocristaux dans son ensemble [Sprekeler 2004]. Par exemple, dans le cas de deux nanocristaux qui peuvent chacun contenir une charge au maximum, il existe quatre états possibles pour l'ensemble du réseau de nanocristaux :

- l'état noté $(0, 0)$ pour lequel aucune charge n'est présente dans les nanocristaux : $\circ\circ$
- l'état noté $(1, 0)$ pour lequel une charge se trouve dans le premier nanocristal : $\odot\circ$
- l'état noté $(0, 1)$ pour lequel une charge se trouve dans le second nanocristal : $\circ\odot$
- l'état noté $(1, 1)$ pour lequel chaque nanocristal abrite une charge : $\odot\odot$

On note $\Omega_{\alpha\beta}$, fonction des $\{\Gamma\}$, la probabilité par unité de temps de passer de l'état P_α à l'état P_β . Ainsi on obtient l'équation maîtresse

$$\frac{\partial P_\alpha}{\partial t} = \sum_{\beta \neq \alpha} (P_\beta \Omega_{\beta\alpha} - P_\alpha \Omega_{\alpha\beta}) \quad (6.2)$$

De cette façon, les interactions électron-électron peuvent être prises en compte mais malheureusement dès lors que le nombre de charges et de nanocristaux augmente, le dénombrement des états possibles devient considérable. Cette méthode est donc réservée aux réseaux composés d'un tout petit nombre de nanocristaux, surtout lorsque ceux-ci peuvent abriter plusieurs charges. Notons en passant que dans le cas d'une seule charge, l'équation précédente se ramène à l'équation (6.1) car l'état du système est défini par l'état occupé par la charge.

En définitive, la résolution directe de l'équation maîtresse est inadaptée à notre problème. Nous utiliserons donc l'algorithme KMC. Comme nous le verrons, cet algorithme ne pose pas les problèmes exposés précédemment. En revanche nous verrons que dans le cas d'un réseau de nanocristaux désordonnés, l'algorithme KMC a beaucoup de mal à "avancer" tandis que la résolution du système linéaire est à priori peu influencée.

6.2 L'algorithme Monte-Carlo Cinétique accéléré

L'équation maîtresse associée à la dynamique Markovienne décrivant le transport électronique (dérive et diffusion) est usuellement résolue en faisant appel à un algorithme Monte-Carlo Cinétique (Kinetic Monte-Carlo, KMC). C'est par exemple le cas pour certaines études sur le transport électronique dans les solides à nanocristaux en régime de faible couplage [van de Lagemaat 2005, Chandler 2007, Meldrum 2009, Lockwood 2009, Valentin 2009, Cellek 2011], pour l'électronique organique [Bässler 1993, Novikov 1998, Watkins 2005, Coehoorn 2005, Olivier 2006, Groves 2010, van der Holst 2011] ou encore pour d'autres matériaux comme les fullerènes C60 [Kwiatkowski 2009]. Il est d'ailleurs important de noter que les modèles de transport dans ces travaux sont tous proches de ceux présentés dans cette thèse. Cet algorithme permet de reproduire exactement l'évolution temporelle des états du système reliés entre eux par des probabilités de transition, pourvu que le catalogue

des taux de transition soit complet et que chaque taux soit le plus précis possible, ce que nous supposons dans la suite.

Le terme Monte-Carlo est utilisé dans de nombreuses méthodes en physique. Sans en faire la liste, disons simplement que toutes ces méthodes ont un point commun, elles nécessitent un générateur de nombres aléatoires. En toute rigueur, ceci est impossible à obtenir avec un ordinateur qui est une machine déterministe. Cependant il existe des algorithmes qui permettent d'obtenir des séquences de nombres qui sont certes déterministes mais qui ont les caractéristiques, déterminées par un certain nombre de tests, d'une chaîne de nombres aléatoires [Murthy 2004]. On appelle les générateurs obtenus à partir de ces algorithmes, des générateurs de nombres pseudo-aléatoires. L'algorithme utilisé dans les simulations de cette thèse est l'algorithme de Mersenne-Twister [Matsumoto 1998] qui est réputé pour sa qualité et sa rapidité.

En reprenant l'équation maîtresse (6.1), on peut déterminer la probabilité qu'une charge reste dans le nanocristal p^r :

$$\frac{dp_a^r}{dt} = - \sum_{b \neq a} \gamma_{ab} p_a \quad \forall a \quad \Rightarrow \quad p^r(t) = \exp(-\Gamma_{\text{tot}} t) \quad (6.3)$$

avec $\sum \Gamma_{ab} = \Gamma_{\text{tot}}$. On obtient alors la loi de probabilité $f(t)$ pour que le système ait quitté l'état a à l'instant t en écrivant :

$$\int_0^{t'} f(t) dt = 1 - p^r(t') \quad \Rightarrow \quad f(t) = \Gamma_{\text{tot}} \exp(-\Gamma_{\text{tot}} t) \quad (6.4)$$

Le temps moyen nécessaire pour que le système quitte l'état a est donc :

$$\tau = \int_0^{\infty} t f(t) dt = \frac{1}{\Gamma_{\text{tot}}} \quad (6.5)$$

L'algorithme KMC doit donc tirer, à chaque itération, non seulement le processus à effectuer mais aussi le temps que le système a passé dans l'état i en échantillonnant la distribution $p(t)$ donnée par l'équation (6.4). Ainsi la probabilité pour que, partant de a , l'état final soit b est donnée par :

$$p_b = \frac{\Gamma_{ab}}{\Gamma_{\text{tot}}} \quad (6.6)$$

et le temps passé sur l'état a est donné par :

$$\Delta t = - \frac{\ln u_2}{\Gamma_{\text{tot}}} \quad (6.7)$$

où u_2 est une variable aléatoire uniformément répartie sur $[0, 1]$.

Remarque : L'algorithme Monte-Carlo Cinétique porte d'autres noms qui témoignent de l'histoire de son développement : algorithme "BKL", "n-fold way" ou encore "residence time" (entre autres!).

Remarque : La complexité de l'algorithme KMC est linéaire ($O(N)$) avec le nombre de charges N .

En résumé, à chaque itération, un premier nombre uniformément réparti est tiré sur l'intervalle $[0, \Gamma_{\text{tot}} = \sum \Gamma_{ab}]$ pour sélectionner l'évènement qui sera exécuté. Un second nombre aléatoire uniformément réparti est ensuite tiré pour incrémenter le temps t par le temps écoulé Δt entre l'instant avant et l'instant après l'évènement. Ensuite les probabilités de transition sont mises à jour (voir la figure 6.1). Ainsi, l'algorithme KMC est relativement lent car les probabilités de transition doivent être mises à jour à chaque itération et parce qu'un seul évènement est exécuté à chaque itération.

Il s'avère que cet algorithme présente une limitation majeure quand les échelles de temps entre les évènements rares et fréquents deviennent très différentes. Cette limitation est un problème majeur avec cet algorithme et a motivé de nombreux travaux [Chatterjee 2007]. Or, dans le cas qui nous intéresse ici, ces probabilités de transition ont une dépendance exponentielle avec l'épaisseur d'oxyde séparant deux nanocristaux voisins. En conséquence, dès qu'on introduit un peu de désordre dans la position ou la taille des nanocristaux, l'algorithme KMC reste en quelque sorte "scotché" sur les évènements fréquents pendant de nombreuses itérations et le temps t progresse très lentement. En d'autres termes, une charge saute de nombreuses fois parmi quelques nanocristaux sans en sortir et sans participer à la conduction.

Pour contourner ce problème, Voter et Chatterjee [Chatterjee 2010] ont introduit un algorithme appelé "Accelerated Superbasin Kinetic Monte-Carlo" (ASKMC). Cette méthode fournit une accélération en diminuant progressivement les transferts observés de nombreuses fois durant la simulation. Ainsi, les processus rapides sont ralentis et les processus lents sont exécutés plus souvent. Un SuperBasin (SB) est défini par un ensemble de nanocristaux reliés par des probabilités de transfert tunnel relativement importantes. Dans un SB, la charge passe de nombreuses fois par chacun des nanocristaux formant le SB avant de s'en échapper, un équilibre local se forme donc à l'intérieur du SB avant que la charge n'en sorte. L'algorithme ASKMC est conçu pour maintenir cet équilibre local tout en abaissant les probabilités de transitions entre nanocristaux appartenant au SB afin de minimiser l'erreur introduite.

L'organigramme de l'algorithme ASKMC est donné en figure 6.1, il a l'avantage d'être implémenté autour de l'algorithme KMC usuel ce qui facilite l'implémentation et permet de passer de l'un à l'autre selon les besoins. Dès qu'un processus est observé N_f fois, un algorithme de recherche est déclenché pour déterminer si ce processus sélectionné Γ_{ab} appartient ou non à un SB et si chaque processus $\Gamma_{a'b'}$ appartenant à ce SB a été observé plus de N_f fois également. Il s'agit de vérifier que l'équilibre local a effectivement été atteint. Plus précisément, les processus $\Gamma_{a'b'}$ appartiennent au même SB que le processus sélectionné Γ_{ab} s'ils sont connectés et

s'ils satisfont le critère d'appartenance au SB :

$$\gamma\pi_{a'}\Gamma_{a'b'} > \pi_a\Gamma_{ab} \quad (6.8)$$

dans cette dernière relation, γ est un paramètre de tolérance choisi par l'utilisateur et $\pi_a\Gamma_{ab}$ est le courant de probabilité entre les nanocristaux a et b avec π_a la probabilité de trouver la charge dans le nanocristal a :

$$\pi_a = \frac{1}{Z_{\text{SB}}} \exp\left(-\frac{\langle E_a \rangle}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (6.9)$$

Notons qu'on peut écrire ces relations car, au sein d'un SB, un équilibre se forme. Etant donné que les nanocristaux sont faiblement couplés, π_a suit, comme nous l'avons relevé dans le chapitre précédent, une statistique classique de Maxwell-Boltzmann et Z_{SB} correspond à la fonction de partition du SB :

$$Z_{\text{SB}} = \sum_{a \in \text{SB}} \exp\left(-\frac{\langle E_a \rangle}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (6.10)$$

où $\langle E_a \rangle$ est l'énergie moyenne d'une charge dans le nanocristal a définie par :

$$\langle E_a \rangle = \frac{\sum_i g_i f_i(1) E_i}{\sum_i g_i} \quad (6.11)$$

Si les processus $\Gamma_{a'b'}$, identifiés par l'algorithme de recherche comme appartenant au SB, sont observés plus de N_f fois, alors toutes les probabilités de transition appartenant au SB sont abaissées par un facteur α choisi par l'utilisateur et le nombre de fois où chacune de ces transitions a été observée est remise à zéro. Sinon les probabilités de transition restent inchangées. Aussi, cet algorithme de recherche doit s'assurer que le SB identifié ne corresponde ni à l'ensemble de la boîte de simulation ni à un chemin de percolation reliant les deux extrémités de la boîte de simulation pour ne pas trahir définitivement la cinétique du système. Enfin, il est important de remarquer que l'algorithme de recherche enclenché à la volée permet de prendre en compte des hiérarchies de SB (voir la figure 6.2).

Les travaux de Voter et Charterjee [Chatterjee 2010] montrent qu'en définissant N_f de la manière suivante :

$$N_f \geq \frac{\alpha - 1}{\delta} \ln\left(\frac{1}{\delta}\right) \quad (6.12)$$

on s'assure que si les processus d'un SB sont observés au moins N_f fois, alors le fait d'abaisser les taux du SB d'un facteur α modifie la probabilité relative que la charge sorte du SB avec une erreur maximum égale à δ . Cet algorithme est conçu pour maintenir l'équilibre donc α ne doit pas être trop grand pour éviter de casser cet équilibre et δ doit être le plus petit possible pour maintenir le meilleur niveau de précision. Il faut donc trouver un compromis entre l'accélération et la précision en jouant essentiellement sur les paramètres α et δ . Cet algorithme permet donc,

nous allons le voir, de calculer le transport à travers un réseau de nanocristaux arbitrairement désordonné. Les calculs effectués utilisent un temps d'intégration de 1 seconde maximum avec $\alpha = 1.5$, $\gamma = 2$ et $\delta = 0.1$ ce qui définit N_f .

Remarque : L'accélération de l'algorithme est aussi très utile pour simuler un dispositif complet comme par exemple un dispositif métal / solide à nanocristaux / métal même en l'absence de désordre car les taux d'injection et d'éjection peuvent être très différents des taux de transfert entre nanocristaux.

Avant de passer aux résultats, il reste à définir ce qu'on entend par désordre. En effet il existe deux types de désordre, le désordre diagonal et le désordre non-diagonal. A priori le désordre diagonal est lié au désordre en taille des nanocristaux c'est à dire au désordre des niveaux électroniques tandis que le désordre non-diagonal correspond au désordre en position des nanocristaux c'est à dire au désordre des couplages électroniques. Le désordre en taille est décrit par une distribution log-normale. Chaque nanocristal ayant un diamètre d déterminé aléatoirement suivant cette distribution :

$$f(d) = \frac{1}{d\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6.13)$$

Avec une dispersion relative D et un rayon moyen R qui sont des paramètres d'entrée et qui sont définis par :

$$D = \sqrt{\exp(\sigma^2) - 1} \quad (6.14)$$

et

$$R = \frac{1}{2} \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (6.15)$$

L'effet du désordre en position est quant à lui adressé en décalant la position de chaque nanocristal dans chacune des trois directions de l'espace par rapport à sa position définie par le réseau. Ces décalages suivent une distribution normale décrite par sa largeur à mi-hauteur (Full-Width at Half-Maximum, FWHM). Ceci dit ces deux types de désordre ne sont pas indépendants l'un de l'autre, nous avons vu que la taille des nanocristaux influence non seulement le confinement quantique mais aussi le couplage électronique. Mais surtout lorsqu'on place des nanocristaux sur un réseau ordonné défini par des paramètres de maille, la variation en taille induit nécessairement des variations d'épaisseur d'oxyde entre nanocristaux adjacents. Deux situations sont adressées dans les résultats présentés : soit l'épaisseur de l'oxyde entre nanocristaux est artificiellement fixée, soit elle est laissée libre de varier en fonction de la taille des nanocristaux. Grâce à cette astuce, il est possible de séparer l'influence du désordre énergétique (désordre diagonal) et du désordre de couplage (non-diagonal). Enfin, rien ne garantit que le désordre tiré donne des résultats représentatifs, en particulier du fait des chemins de percolation. Grâce au

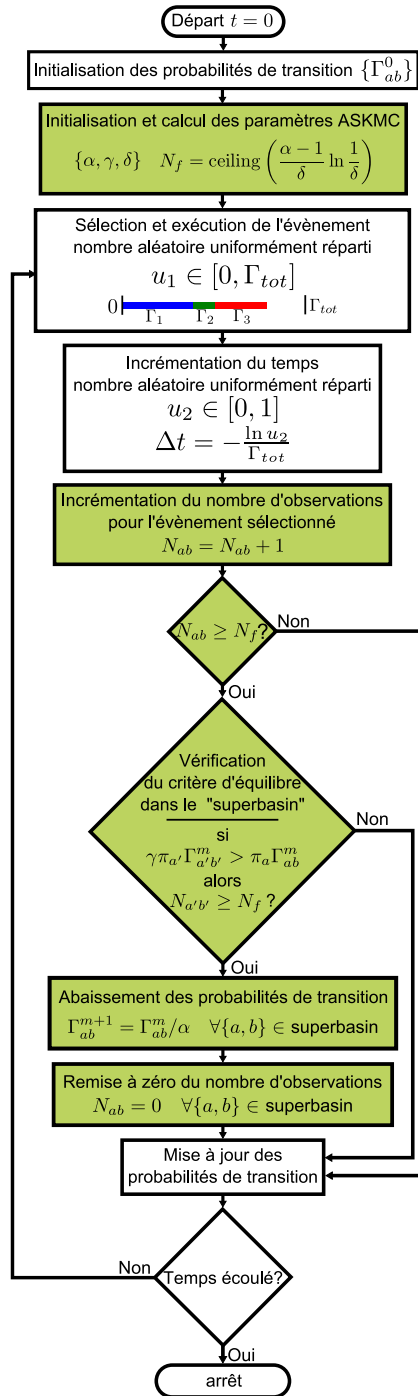


FIGURE 6.1 – Organigramme de l’algorithme KMC (cases blanches) et de l’algorithme ASKMC (cases blanches et vertes). L’exposant m fait référence au nombre de fois où la probabilité de transfert a été abaissée.

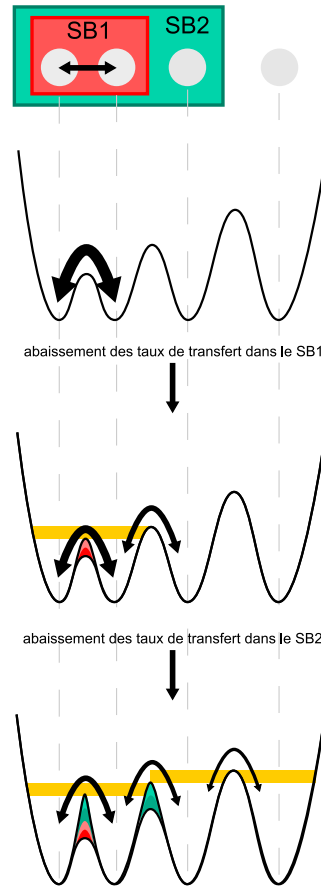


FIGURE 6.2 – Représentation schématique d'une hiérarchie de "superbasin" (SB) formée par 4 nanocristaux. L'épaisseur des flèches correspond au nombre d'évènements (itérations) exécutés. Les barrières sont relevées, ce qui correspond un abaissement des taux de transfert, d'abord pour le SB1 puis pour le SB2 dans lequel SB1 est inclus. L'équilibre dans chacun des SB est assuré en ne relevant pas trop les barrières dans chaque SB (en jaune). Au bout de ce processus on peut simuler dans un temps raisonnable le temps physique nécessaire pour observer la charge dans le dernier nanocristal.

théorème central limite, on peut dire que la valeur moyenne des mobilités $\{\mu\}$ simulées suit une loi normale. Ainsi, pour obtenir une bonne convergence statistique quel que soit le degré de désordre, la simulation est répétée jusqu'à ce que :

$$\frac{\text{déviation standard de } \{\mu\}}{\text{valeur moyenne de } \{\mu\} \times \sqrt{\text{nombre de tirages}}} \leq x \quad (6.16)$$

où x est le degré de précision en % que l'on souhaite. Nous avons utilisé $x = 10\%$ pour limiter les calculs.

Remarque : Contrairement aux simulations concernant les matériaux organiques [Novikov 1998], aucune corrélation n'est introduite concernant la taille des nanocristaux. Autrement dit, les tailles de deux nanocristaux pris au hasard sont des variables indépendantes. Disons simplement que celle-ci est mesurée par la fonction de corrélation de deux nanocristaux a et b positionnés à une distance d_{ab} l'un de l'autre [Rühle 2011] :

$$C(d_{ab}) = \frac{\langle (R_a - R)(R_b - R) \rangle}{\langle (R_a - R)^2 \rangle} \quad (6.17)$$

6.3 Résultats de simulation

Les nanocristaux sont placés sur un réseau cubique 3D de taille $3 \times 3 \times 3$ avec des conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace (voir l'encart de la figure 6.6) de façon à pouvoir observer les effets de la percolation en 3D. Seul les nanocristaux premiers voisins sont couplés entre eux, le nombre de coordination étant de 6 dans un réseau cubique. Le champ électrique est appliqué le long de la direction x et la mobilité est donnée par :

$$\mu = \frac{q \times \text{nombre net de charges ayant traversé le domaine de simulation} \times X}{t \times \text{nombre de charges dans la boîte de simulation} \times F_{\text{ext}}} \quad (6.18)$$

La mobilité décroît exponentiellement avec l'épaisseur d'oxyde séparant les nanocristaux comme attendu (voir la figure 6.3). La mobilité calculée est plusieurs ordres de grandeur en dessous de celle calculée par Jiang et Green [Jiang 2006] et reproduite sur la figure 6.5. Cette différence est attribuée à l'hypothèse de transport diffusif employée dans leurs travaux qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, est valide pour $k_B T \ll h\Gamma$, c'est à dire à faible température seulement pour le matériau qui nous concerne.

Contrairement aux résultats de Liu *et al.* sur des nanocristaux de PbSe [Liu 2010b] et de Kang *et al.* sur des nanocristaux de CdSe [Kang 2010], les résultats de la figure 6.4 montrent que la mobilité des électrons augmente pour de plus petits nanocristaux. En effet, nous avons vu que le couplage électronique est plus grand lorsque les nanocristaux sont plus petits (voir la figure 5.2). Malgré la différence de structure électronique entre le silicium, le PbSe et le CdSe, cette caractéristique est à priori générale et devrait être observée quelque soit le matériau. C'est d'ailleurs corroboré par d'autres résultats numériques effectués sur des nanocristaux de CdSe [Chu 2011]. Pour cette raison, l'augmentation du nombre de sauts tunnels nécessaire pour parcourir la même distance ne peut pas expliquer à elle seule leurs observations expérimentales.

La figure 6.6 montre deux pics de résonance en fonction du champ électrique extérieur appliqué. Le premier pic apparaît lorsque le champ électrique, moteur

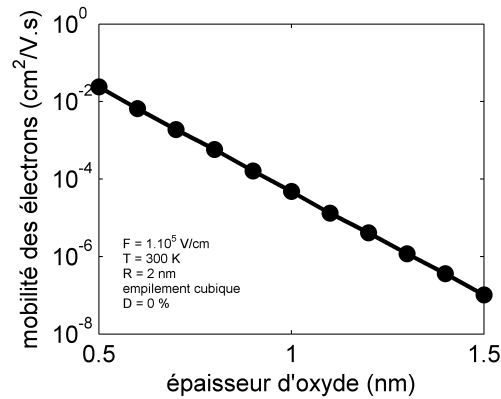


FIGURE 6.3 – Mobilité des électrons en fonction de l'épaisseur d'oxyde entre nanocristaux premiers voisins.

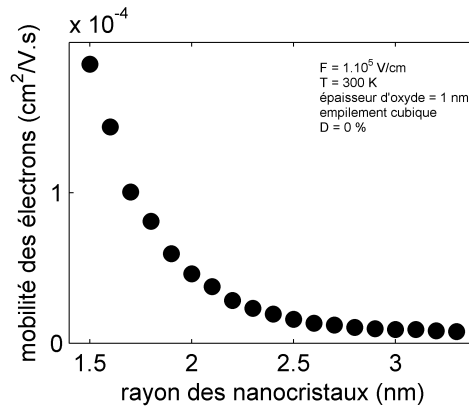


FIGURE 6.4 – Mobilité des électrons en fonction du rayon des nanocristaux.

du déplacement des charges, contrebalance l'énergie de réorganisation qui doit être fournie à chaque transfert tunnel : $|qF_{\text{ext}}(x_b - x_a)| = |\lambda_{ab}|$. Le second pic de mobilité apparaît lorsque les électrons passent majoritairement d'un état LUMO vers un état LUMO+1 : $|qF_{\text{ext}}(x_b - x_a)| = |\lambda_{ab} + E_{\text{LUMO}+1} - E_{\text{LUMO}}|$. La position de ces pics est donc fonction de la géométrie de l'empilement (paramètre de maille et géométrie du réseau, taille des nanocristaux) ainsi que des matériaux (nanocristaux et matrice). La hauteur relative de ces pics est liée à la meilleure pénétration des fonctions d'onde dans l'oxyde des niveaux excités (voir la figure 1.2). A température ambiante, cet effet est moins prononcé car les niveaux électroniques sont plus élargis qu'à basse température (voir la figure 5.10).

La figure 6.7 montre que ces effets de résonance sont logiquement atténués par l'effet du désordre énergétique et que ce désordre a un faible impact sur la mobilité des électrons. En effet, à température ambiante, les porteurs circulent à travers la

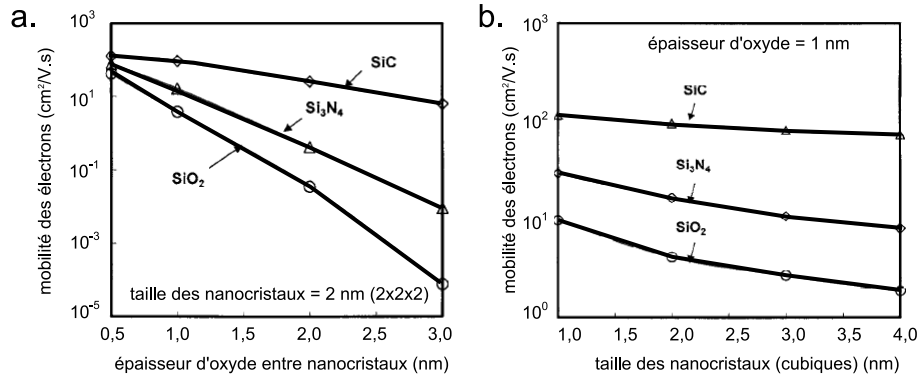


FIGURE 6.5 – a. Effet de l'épaisseur d'oxyde entre nanocristaux sur la mobilité avec des barrières tunnels de 3,17 eV, 1,9 eV et 0,5 eV pour le SiO_2 , le Si_3N_4 et le SiC respectivement et une masse effective pour les électrons dans la matrice de $0,4m_0$. b. Effet de la taille des nanocristaux cubiques sur la mobilité. Reproduit depuis [Jiang 2006].

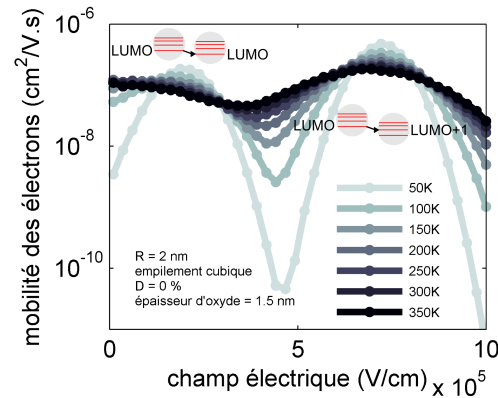


FIGURE 6.6 – Mobilité des électrons en fonction du champ électrique extérieur appliqué pour différentes températures.

plupart des nanocristaux d'où une faible réduction de la mobilité (voir la partie c de la figure 6.8 et la figure 6.9). Ces résultats sont cohérents avec les observations récentes de Liu *et al.* [Liu 2010b] sur des nanocristaux de PbSe si l'on considère que l'influence du désordre est sensiblement la même que pour des nanocristaux de silicium. Cependant, à faible champ électrique et à basse température voir la partie a de la figure 6.8 et la figure 6.9), les plus petits nanocristaux sont contournés par les porteurs d'où une franche réduction de la mobilité. En fin de compte, les énergies d'activation de transfert tunnel sont plus grandes et les électrons prennent des chemins tortueux.

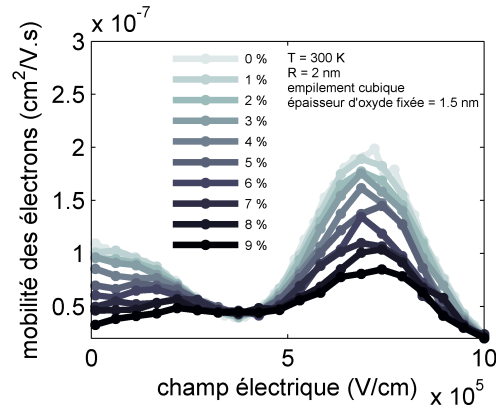


FIGURE 6.7 – Mobilité des électrons en fonction du champ électrique extérieur appliqué pour différents degrés de désordre en taille (énergétique) D avec une épaisseur d'oxyde fixée.

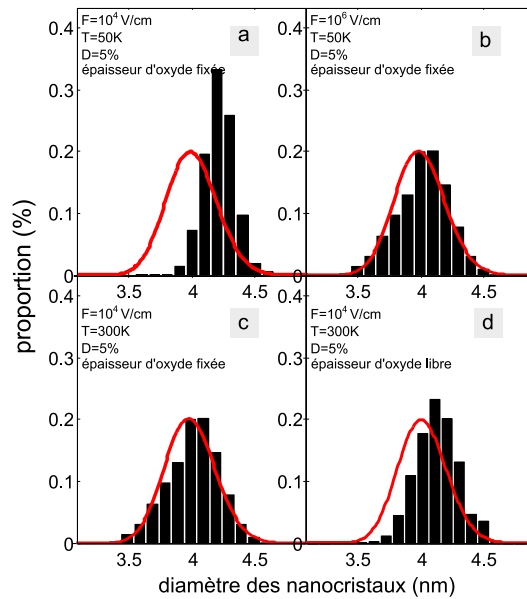


FIGURE 6.8 – Distribution en taille des nanocristaux (en rouge) comparée à la distribution en taille des nanocristaux par lesquels les charges circulent.

Pour comparer les simulations avec les observations expérimentales de la littérature [Fujii 1998, Yu 2004, Romero 2005, Porter 2006, Zhou 2008, Mentzel 2008], la dépendance de la mobilité avec la température à faible champ électrique est tracée sur un graphique d'Arrhenius (voir la figure 6.9). Avant tout, il faut noter que l'effet polaronique induit un transport activé thermiquement même en l'ab-

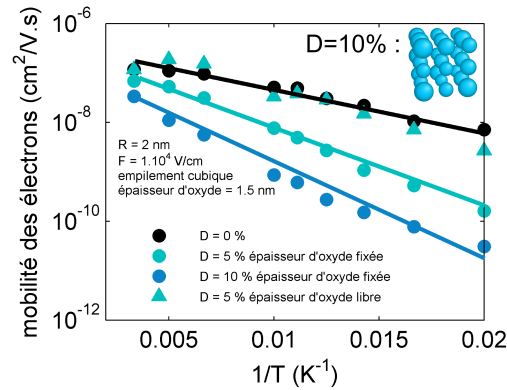


FIGURE 6.9 – Graphique d'Arrhenius de la mobilité des électrons en fonction de la température pour pour différents degrés de désordre en taille (énergétique) D avec une épaisseur d'oxyde fixée. Les lignes sont fonctions exponentielles ajustées sur les points expérimentaux.

sence de désordre et qui est fonction de champ électrique appliqué (voir la figure 6.6). L'ajout du désordre renforce encore ce comportement activé thermiquement et finalement plus le désordre est grand et plus la dépendance en température est forte.

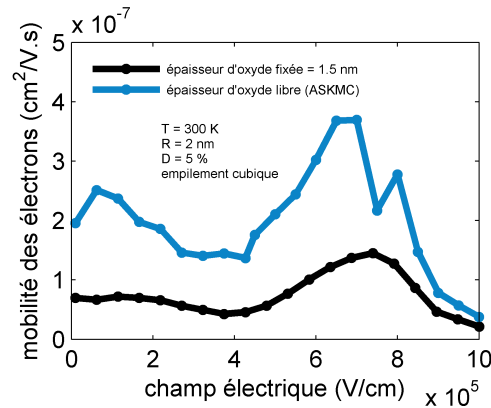


FIGURE 6.10 – Mobilité des électrons en fonction du champ électrique extérieur appliqué avec et sans une épaisseur d'oxyde fixée.

Cependant, si l'épaisseur d'oxyde entre les nanocristaux est dite libre, c'est à dire qu'elle est fixée par les dimensions du réseau et le rayon des nanocristaux, les porteurs circulent à travers les plus grands nanocristaux (voir la partie d de la figure 6.8) qui sont les plus proches. Ces grands nanocristaux forment des chemins de percolation qui compensent l'effet du désordre énergétique. En effet, entre ces nanocristaux les barrières tunnels sont plus fines et donc la mobilité est plus grande

(voir la figure 6.10). De plus, le second pic de résonance apparaît à plus faible champ électrique car la différence d'énergie entre les niveaux LUMO et LUMO+1 est plus mince parmi les plus grands nanocristaux (voir la figure 1.3).

Dans tous les cas, nous n'observons pas de dépendance sub-linéaire typique du M-VRH ($\log \mu \propto -1/T^{1/2}$), du ES-VRH ($\log \mu \propto -1/T^{1/4}$) ou du modèle de percolation-NNH ($\log \mu \propto -1/T^{1/2}$). Ces résultats questionnent donc certaines interprétations de données expérimentales fournies dans la littérature précédemment citée.

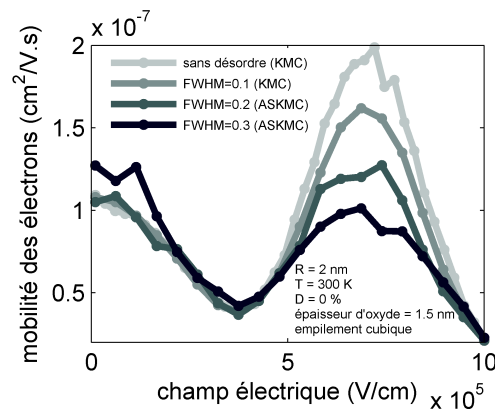


FIGURE 6.11 – Mobilité des électrons en fonction du champ électrique extérieur appliqué pour différents degrés de désordre en position des nanocristaux.

La figure 6.11 montre les résultats de mobilité pour différents degrés de désordre en position sans désordre énergétique. Dès que la largeur à mi-hauteur (FWHM), utilisée pour quantifier le désordre en position, est de plus de 0,1 nm, l'algorithme ASKMC devient totalement nécessaire pour que les calculs se fassent dans un temps raisonnable. Notons que la comparaison entre les calculs ASKMC et ceux fournis par l'algorithme KMC standard dans la figure 6.11 démontrent la validité de l'accélération. Les chemins de percolation 3D compensent une nouvelle fois le désordre ce qui évite à la mobilité de chuter. De plus, le désordre non-diagonal atténue les pics de résonance comme le désordre diagonal.

Enfin, l'effet de la densité de charge sur la mobilité est évaluée. Comme on peut le voir sur la figure 6.12, cet effet ne peut être saisi par des arguments basiques. On peut malgré tout noter que lorsque le niveau de chargement atteint une charge par nanocristal ($1e/NC$), la mobilité électronique montrée sur la figure 6.13 indique un important effet de blocage de coulomb similaire à celui qu'on observe dans un SET [Sée 2006]. Notons que cet effet de blocage de coulomb induit un comportement fortement activé thermiquement à faible champ électrique. Ainsi, les caractérisations mesurant la conductivité électrique en fonction de la température ne permettent

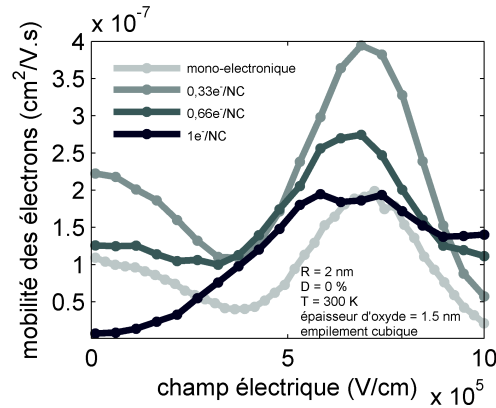


FIGURE 6.12 – Mobilité des électrons en fonction du champ électrique extérieur appliqué pour différentes concentrations de charge.

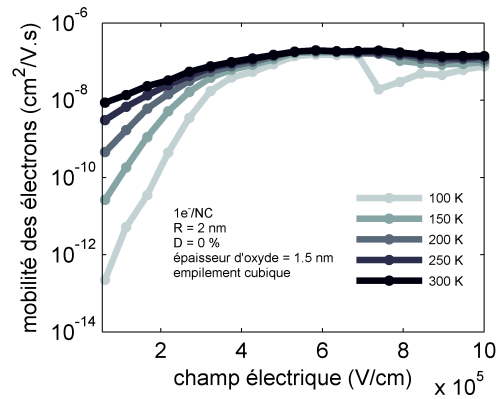


FIGURE 6.13 – Mobilité des électrons en fonction du champ électrique extérieur appliqué pour différentes températures avec une concentration égale à un électron par nanocristal.

pas à elles seules de faire la distinction entre les modes de transport VRH/NNH, le désordre, l'effet polaronique et le blocage de coulomb.

Nous pouvons maintenant faire une comparaison avec des résultats de caractérisation électrique, donnée sur la figure 6.15, obtenus sur l'échantillon présenté dans l'annexe A sur lequel est déposé une électrode en aluminium (voir la figure 6.14). Ces mesures ont été réalisées avec un Agilent B1500A entre l'électrode d'aluminium et le substrat (à la masse) en régime d'accumulation ($V_G < V_{FB} = W_{Al} - W_{Si} = -0,8V$) afin de caractériser le film de nanocristaux plutôt que le contact redresseur formé par l'électrode (de grille) et le substrat. Par ailleurs, les caractérisations morphologiques ont permis de déterminer l'enrichissement en silicium de la couche SiO_x déposée soit $x = 1,6$. A partir de la distribution en taille (voir la figure A.2) qui suit

une loi log-normale de paramètres $\mu = 1,7$ et $\sigma = 0,23$, on trouve le rayon moyen des nanocristaux $R = 2,8$ nm et une dispersion relative en taille $D = 23$ %. De ces informations on obtient la distance moyenne centre à centre entre nanocristaux :

$$\langle \Delta \rangle \simeq R \left(\frac{8\pi(1+x)}{3(2-x)} \right)^{1/3} \simeq 10,5 \text{ nm} \quad (6.19)$$

Ceci donne une épaisseur d'oxyde moyenne entre nanocristaux de 4,9 nm. Les niveaux de courants observés même s'ils sont faibles, sont donc dus à des chemins de percolation pour lesquels l'épaisseur d'oxyde entre nanocristaux est bien inférieure à 4,9 nm. De plus, la similitude avec les résultats de simulation de la figure 6.13 suggèrent que ces chemins de percolation concentrent les charges d'où l'observation d'une caractéristique électrique typique du blocage de Coulomb.

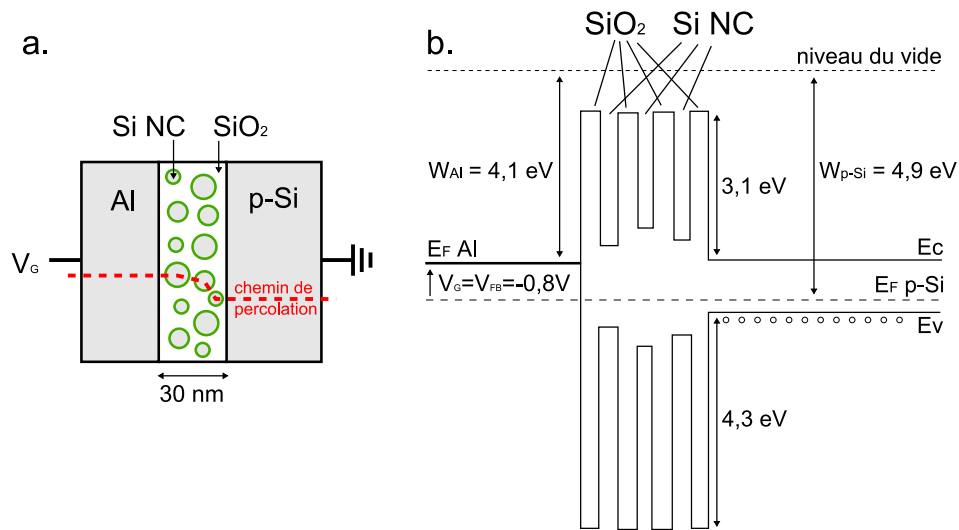


FIGURE 6.14 – a. Schéma du dispositif de type MOS (Métal/Oxyde/Semi-conducteur) caractérisé, la ligne en pointillé montre un chemin de percolation. b. La structure de bandes est dessinée pour une tension appliquée V_G égale à la tension de bandes plates V_{FB} .

Enfin, la figure 6.16 montre des résultats de simulation de dispositif de type cellule Schottky lorsque l'anode et la cathode ont des travaux de sortie différents. La cathode est en aluminium tandis que l'anode est soit en aluminium (travail de sortie $W = 4,1$ eV) soit en ITO (Indium Tin Oxide, travail de sortie $W = 4,7$ eV). La couche de nanocristaux a une épaisseur de 100 nm. Les nanocristaux, sans dispersion ni en taille ni en position, sont disposés sur un réseau cubique. L'épaisseur d'oxyde entre les nanocristaux comme entre les nanocristaux et les électrodes est de 1 nm. Des conditions aux limites périodiques sont imposées parallèlement aux électrodes. Dans ces conditions, les résultats montrent surtout l'influence des électrodes sur l'injection des charges à faible tension, notons d'ailleurs que cette influence est

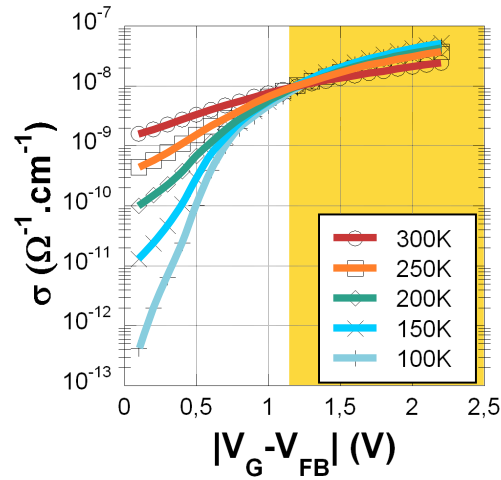


FIGURE 6.15 – Conductivité σ en fonction de $|V_G - V_{FB}|$ où V_G est la tension appliquée et V_{FB} la tension de bandes plates.

relative à la taille des nanocristaux [Weiss 2008]. Nous voyons notamment que le seuil est supérieur pour l'anode d'ITO car il faut d'abord atteindre la tension de bandes plates. En revanche, à plus forte tension, l'injection n'est plus limitante, c'est la mobilité des charges qui contrôle le courant. En fait, les électrodes utilisées sont injectrices d'électrons et tout le courant passe par les états de conduction des nanocristaux. Mais pour aller plus loin dans l'étude des électrodes et du dispositif en général notamment avec les résultats du chapitre 3, il faudrait étendre l'accélération de l'algorithme à tous les types de processus qui peuvent avoir des probabilités très différentes, c'est à dire pas uniquement le transfert entre nanocristaux mais aussi l'injection, l'éjection, la génération et la recombinaison de charges. Autrement on peut envisager, comme nous allons l'entrevoir dans la section suivante, de construire un modèle analytique pour l'implémenter dans des outils dédiés à la simulation de dispositif.

6.4 Modèle de mobilité analytique

A partir des résultats précédents, il est intéressant de chercher un modèle analytique aisément manipulable qui pourrait être employé dans des simulateurs commerciaux souples d'emploi pour la simulation de dispositifs complets dans le cadre d'une approche multi-échelle. Ce modèle peut également aider à évaluer une technologie rapidement. Notons en passant que cette démarche est également adoptée dans l'électronique organique [Pasveer 2005, Cottaar 2011]

Comme nous l'avons vu, le désordre a finalement assez peu d'influence sur la

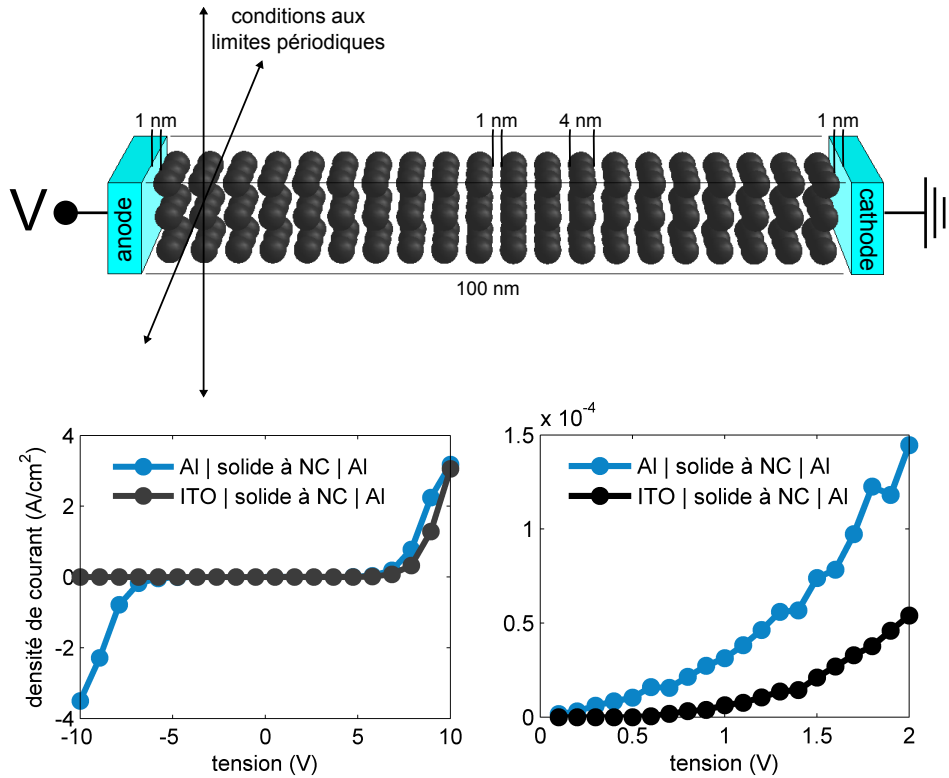


FIGURE 6.16 – Caractéristique de la densité de courant en fonction de la tension appliquée sur l’anode d’un dispositif de type Métal (anode) / Solide à nanocristaux / Métal (cathode).

mobilité des charges. De plus, des niveaux de désordre en taille faible sont déjà accessibles technologiquement. On peut donc construire un modèle analytique dans le cas où il n’y a pas de désordre et l’étendre sans autre effort au cas d’un faible désordre (diagonal). De plus, sur le plan théorique, le transport est de type Markovien, on peut donc légitimement rechercher un modèle de type dérive-diffusion pour le problème du transport électronique comme nous le montre l’équation de Fokker-Planck (limite continue de l’équation maîtresse). Pour parvenir à ce modèle, nous allons faire plusieurs hypothèses pour simplifier au maximum la forme analytique :

- L’influence du désordre est négligée.
- Seul les niveaux de plus basse énergie (LUMO pour les électrons) sont impliqués dans le transport, on se limite donc au cas d’un faible champ électrique.
- Les interactions électron-électron ne sont pas considérés. En effet, les niveaux de dopage usuel en microélectronique sont tels qu’on peut raisonnablement faire cette approximation.
- On se place en régime permanent ce qui semble raisonnable pour des cellules solaires.

- L'empilement de nanocristaux est cubique même si le modèle peut s'étendre facilement à d'autres géométries
- Le transport se produit par hopping entre premiers voisins (NNH).
- Le problème de l'injection et de l'éjection des charges à partir et depuis le réseau de nanocristaux vers les électrodes est évidemment négligé puisqu'on s'intéresse à la mobilité.

Pour établir ce modèle, le solide à nanocristaux est modélisé par un réseau de résistances. Cette modélisation a été utilisée pour étudier le transport dans les milieux désordonnés et en particulier la percolation. De manière générale ce modèle consiste à construire un réseau de résistances fonction des $\{\Gamma_{ab}\}$, l'aspect capacitif des jonctions tunnels étant évacué en régime permanent. On détermine le courant qui le traverse en régime permanent en utilisant la loi de Kirchhoff (conservation du courant : $\sum_{a \neq b} j_{ab} = 0$) en chaque noeud du réseau (c'est à dire en chaque nanocristal dans notre cas) [Kirkpatrick 1973]. Cette résolution utilise la méthode de relaxation de Gauss-Seidel [Webman 1975] ou la méthode des matrices de transfert [Derrida 1984]. Malheureusement ce modèle n'est pas généralement adapté car les chemins de percolation peuvent avoir tendance à concentrer le flux de porteurs, situation dans laquelle les interactions électron-électron ne peuvent être négligées. Il est donc délicat d'utiliser les résultats concernant la statistique des chemins de percolation [Strelniker 2005] sauf peut-être si le nombre de ces chemins est supérieur à la densité de porteurs. Aussi les résistances du réseau de résistances sont en toute rigueur non-linéaires, elles doivent dépendre de la tension à leurs bornes dans le cas qui nous concerne. Les résistances ne sont pas non plus symétriques dans le sens du champ, on a donc une sorte de réseau de diode-résistance. Tout ça aboutit à la nécessité de résoudre un système non-linéaire ce qui est très difficile sauf en 1D où il existe des modèles analytiques exactes pour déterminer le coefficient de diffusion et la mobilité de particules indépendantes en fonction de l'ensemble $\{\Gamma_{ab}\}$ ([Derrida 1983, Nenashev 2010]). Or, dans le cas d'un ordre parfait et dans le cadre des approximations précédentes, ce système est naturellement résolu. Dans ce cas tout le courant passe par des chemins 1D parallèles (voir la figure 6.17). La méthode consiste donc à dire que la vitesse v de la charge sur le chemin 1D de nanocristaux dans le sens du champ électrique (voir figure 6.17) est donnée par :

$$v_{ab} = \Delta(\Gamma_{ab} - \Gamma_{ba}) \quad \Rightarrow \quad v = \Delta(\Gamma_{\rightarrow} - \Gamma_{\leftarrow}) \quad (6.20)$$

où Γ correspond à la fréquence de transition tunnel. Ainsi la mobilité μ s'écrit :

$$\mu = \frac{v}{F_{\text{ext}}} = \frac{\Delta(\Gamma_{\rightarrow} - \Gamma_{\leftarrow})}{F_{\text{ext}}} \quad (6.21)$$

et la densité de courant est donnée par :

$$j = qn\mu F_{\text{ext}} = qn\Delta(\Gamma_{\rightarrow} - \Gamma_{\leftarrow}) \quad (6.22)$$

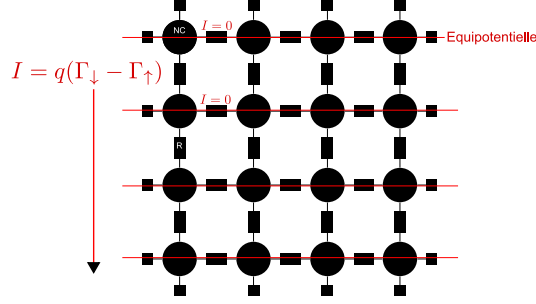


FIGURE 6.17 – Réseau de résistances pour lequel chaque nœud est un nanocrystal.

où n est la densité de porteurs et Δ correspond au paramètre de maille de l'empilement de nanocristaux c'est à dire la distance centre à centre séparant deux nanocristaux premiers voisins. Du coup, la conductivité s'écrit :

$$\sigma = qn\mu = qn \frac{\Delta(\Gamma_{\rightarrow} - \Gamma_{\leftarrow})}{F_{\text{ext}}} \quad (6.23)$$

En l'absence de désordre et d'interaction électron-électron, $\Delta E = \Delta E^F = qF_{\text{ext}}\Delta$, on obtient alors, à partir de la formule de Marcus :

$$\Gamma_{\rightarrow} - \Gamma_{\leftarrow} = \frac{4\pi}{\hbar} t^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda^2 + (qF_{\text{ext}}\Delta)^2}{4\lambda k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qF_{\text{ext}}\Delta}{2k_B T}\right) \quad (6.24)$$

et

$$\mu = \frac{4\pi g_{\text{LUMO}} t^2 \Delta}{\hbar F_{\text{ext}} \sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda^2 + (qF_{\text{ext}}\Delta)^2}{4\lambda k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qF_{\text{ext}}\Delta}{2k_B T}\right) \quad (6.25)$$

Pour finir, il faut aussi fournir une relation analytique pour le couplage électronique noté t . Le niveau LUMO s'écrit analytiquement :

$$\begin{cases} R_{\text{LUMO}}^{\text{in}}(r) = A \frac{\sin(\alpha r)}{\alpha r} \\ R_{\text{LUMO}}^{\text{out}}(r) = B \frac{\exp(-\beta r)}{\beta r} \end{cases} \quad (6.26)$$

avec

$$\begin{cases} \alpha = \frac{\sqrt{2m_{\text{in}}^* E_{\text{LUMO}}}}{\hbar} \\ \beta = \frac{\sqrt{2m_{\text{out}}^* (U_{\text{conf}} - E_{\text{LUMO}})}}{\hbar} \end{cases} \quad (6.27)$$

Dans le cas du silicium on a pu établir, à partir des résultats numériques, une loi analytique de la forme :

$$E_{\text{LUMO}} = \frac{1}{0,6947.R^2 + 0,3937.R + 0,1584} \quad (6.28)$$

En effet il n'existe pas de loi analytique fonction des paramètres du problème. Il faut donc trouver numériquement les zéros de l'équation :

$$\tan(\alpha R) = \frac{R\gamma\alpha}{\gamma - 1 - \beta R} \quad (6.29)$$

avec $\gamma = m_{\text{out}}^*/m_{\text{in}}^*$. En normalisant la fonction d'onde de l'état LUMO ($\int R(r)r^2 dr = 1$), on obtient la valeur de la constante B en fonction des paramètres du problème :

$$B = \sqrt{\frac{4\alpha\beta^3 \sin^2(\alpha R) \exp(2\beta R)}{2\alpha\beta R - \beta \sin(2\alpha R) + 2\alpha \sin^2(\alpha R)}} \quad (6.30)$$

Puis on obtient la forme analytique du couplage électronique t :

$$t = -\frac{B^2 \hbar^2}{2m_{\text{out}}^* \beta^2 \Delta} \exp(-\beta \Delta) \quad (6.31)$$

Nous avons donc, avec les équations (6.27) (6.30) (6.31) et (6.31), un modèle analytique pour la mobilité des porteurs qui donne les mêmes résultats que les calculs Monte-Carlo dans la gamme où les approximations faites sont valables (voir les figures 6.18 6.19 et 6.20). Ce modèle pourrait être implémenté dans un simulateur commercial s'il est accompagné d'un modèle analytique pour les résistances d'accès (injection et éjection depuis et vers les électrodes) qui reste à faire. De plus, les taux de génération et de recombinaison sont donnés dans le chapitre 3.

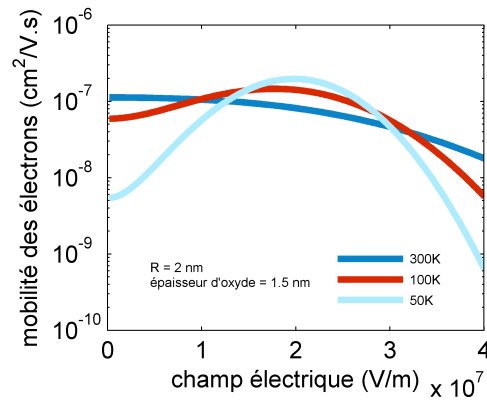


FIGURE 6.18 – Mobilité des électrons en fonction du champ électrique extérieur appliqué pour différentes températures. Avec cette géométrie et ces matériaux, le modèle n'est plus valide pour un champ électrique supérieur à environ 4.10^5 V/cm.

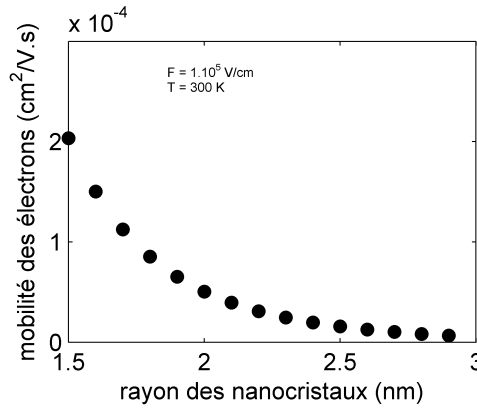


FIGURE 6.19 – Mobilité des électrons en fonction du rayon des nanocristaux.

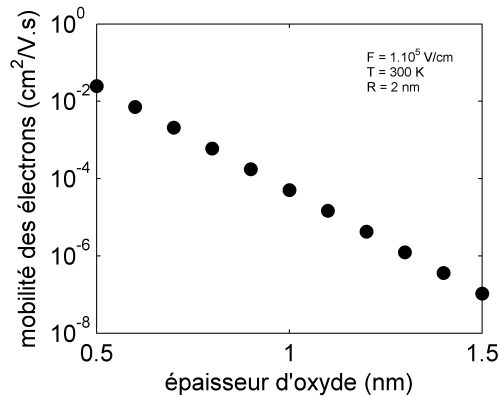


FIGURE 6.20 – Mobilité des électrons en fonction de l'épaisseur d'oxyde entre nanocristaux premiers voisins.

Remarque : Nous pouvons déduire le coefficient de diffusion D à partir de la relation d'Einstein $\mu = qD/k_B T$ qui s'avère valide (à un facteur 2 près pour un désordre de 5%) pour une faible concentration de charges et un faible désordre [van de Lagemaat 2005].

En conclusion, nous avons présenté une méthodologie générale (physique et algorithmique) pour décrire numériquement le transport hopping dans un solide à nanocristaux de manière quantitative et pour un désordre arbitraire. Ainsi nous obtenons une compréhension nouvelle des facteurs influençant la mobilité des charges ce qui permet notamment d'éviter certaines erreurs d'interprétation des caractérisations électriques. En particulier, il apparaît que les caractérisations en température ne sont pas suffisantes pour faire la différence entre le désordre, l'effet

polaronique ou le blocage de coulomb par exemple. Très concrètement, nous aboutissons aux conclusions suivantes :

- La mobilité calculée est beaucoup plus faible que ce qui était admis dans la littérature.
- Dans le cas d'un solide à nanocristaux parfaitement ordonné, la mobilité en fonction du champ électrique forme des pics qui reproduisent le spectre électronique.
- Une matrice polaire augmente les probabilités de saut tunnel inélastique et en fin de compte la mobilité.
- La mobilité augmente pour de petits nanocristaux.
- Les charges passent préférentiellement par les grands nanocristaux.
- Le désordre en taille change peu la mobilité à température ambiante.
- Le désordre en position crée des chemins de percolation efficaces pour le transport au point de concentrer les charges, manifester du blocage de Coulomb et être peu représentatifs des propriétés moyennes du matériau.
- L'injection des charges depuis les électrodes peut limiter le niveau de courant dans le dispositif à faible tension.

Enfin, nous avons développé un modèle de mobilité analytique, validé sur des simulations, qui peut être adopté pour évaluer rapidement la mobilité des charges dans un solide à nanocristaux avec les quelques paramètres suivants :

- La masse effective dans le nanocristal pour le type de porteur considéré.
- La masse effective tunnel dans l'oxyde.
- La hauteur de la barrière tunnel.
- La permittivité statique du nanocristal (dans le cas d'un matériau polaire [Jdira 2008b]).
- La permittivité dynamique du nanocristal (dans le cas d'un matériau polaire [Jdira 2008b]).
- La permittivité statique de la matrice.
- La permittivité dynamique de la matrice.
- la dégénérescence du niveau électronique LUMO pour les électrons (ou HOMO pour les trous).

Conclusion

Le code développé au cours de cette thèse, nommé MACAO (voir la figure 6.21 et l'annexe D), permet la simulation à l'échelle de la nanostructure des propriétés électroniques des solides à nanocristaux semi-conducteurs, il fournit la mobilité électronique si l'on s'intéresse au matériau ou le courant si l'on s'intéresse au dispositif. Ses atouts sont les suivants :

- La physique implémentée permet d'obtenir des résultats quantitatifs contrairement aux autres codes présentés dans la littérature qui donnent des résultats en unité arbitraire. Les probabilités de saut tunnels (électrons et/ou trous) entre états électroniques discrets et localisés sur les nanocristaux sont calculées dans le cadre de la théorie de Marcus (prix Nobel de chimie 1992).
- L'algorithme Monte-Carlo cinétique employé est fortement amélioré à partir de travaux très récents (2010). Cette amélioration, originale par rapport aux codes KMC utilisés pour le transport électronique, se révèle indispensable et fiable pour évaluer l'impact du désordre présent dans ce type de nouveaux matériaux.
- L'optimisation du code permet de réduire les temps de calcul et de simuler des dispositifs de taille réelle sur un ordinateur de bureau standard. Le code a été développé sous Matlab et est doté d'une interface graphique. Il peut être compilé et être utilisé (sans licence) par les équipes qui travaillent à l'élaboration et/ou à la caractérisation de ces nouveaux matériaux.

Ce code a ainsi permis de simuler la mobilité dans un solide à nanocristaux de silicium dans une matrice de SiO_2 en fonction de nombreux paramètres fortement : la taille des nanocristaux, l'épaisseur d'isolant entre nanocristaux, le champ électrique, la température, la concentration de charges, le désordre en taille et en position des nanocristaux. Il a aussi permis de simuler des caractéristiques courant-tension avec différentes électrodes. Par ailleurs, les probabilités de génération optiques dans les nanocristaux sont également calculées. Nous avons ainsi pu tirer plusieurs résultats de ces travaux, en particulier :

- La matrice de SiO_2 limite fortement la mobilité.
- Les nanocristaux de silicium absorbent peu efficacement la lumière visible.
- Le désordre en taille influence peu la mobilité des porteurs à température ambiante.
- Le désordre en position induit des chemins de percolation qui court-circuitent les autres chemins de conduction.
- L'injection des charges peut être limitante.

A partir de ces résultats il paraît donc judicieux de considérer d'autres matériaux pour l'application photovoltaïque, c'est d'ailleurs dans cette optique que le code

MACAO a été conçu. La physique implémentée est en effet suffisante pour envisager l'étude d'autres matériaux avec ce code. Les nanocristaux de Si dans SiO_2 constituent en fait une première application de la méthodologie développée. Mais plus généralement, l'objectif de ces travaux est d'aider à l'évaluation de choix technologiques, dans cet optique ils ont permis de :

- Évaluer les performances du matériaux considéré pour l'application photovoltaïque en particulier.
- Interpréter les caractérisations électriques effectuées. En effet l'impact de la température sur la mobilité est d'autant plus fort que le désordre en taille est grand mais cela ne signifie pas que les caractérisations électriques en température fournissent à elles seules une mesure du désordre en taille notamment du fait des chemins de percolation et du blocage de Coulomb.
- Évaluer l'impact des procédés sur la qualité du matériau. En effet le désordre en taille importe peu contrairement au désordre en position.

En fin de compte, pour résumer, cette thèse a été l'occasion de mettre en place des outils pour :

- Simuler la mobilité des charges μ , voir le chapitre 6.
- Simuler le coefficient d'absorption α , voir le chapitre 3.
- Mesurer le temps de vie des porteurs τ , voir l'annexe A.

Dans ces conditions nous pouvons :

- Évaluer la qualité potentiel du matériau à partir du résultat du produit $\mu\alpha\tau$ comparé à d'autres matériaux.
- Poursuivre le développement du code Monte-Carlo pour étudier le fonctionnement globale sous illumination d'un dispositif à solide à nanocristaux auquel cas les taux de génération, recombinaison et transfert sont corrélés. Pour cela, il faut étendre l'accélération de l'algorithme au niveau du dispositif (électrodes et transitions optiques).
- Utiliser le modèle de mobilité analytique et les taux de génération et recombinaison dans un simulateur de composants électroniques auquel cas ces taux et la mobilité des porteurs sont décorrélés.

Enfin, nous pouvons également envisager de nombreuses voies pour poursuivre ce travail, parmi lesquelles :

- Construire une bibliothèque de matériaux dans MACAO et/ou utiliser le modèle analytique pour d'autres matériaux. Mais attention, les masses effectives tunnels ne sont pas généralement connues : il faut soit les mesurer, soit les utiliser comme paramètres de calibrage.
- Poursuivre les développements physiques pour évaluer les propriétés thermo-électrique des solides à nanocristaux [Wang 2008, Ko 2011], affiner la théorie de Marcus [Medvedev 2004], coupler le transport dans les nanocristaux avec

celui dans les milieux organiques pour les cellules hybrides de type hétéro-jonction en volume nanocristaux/matériau organique [Nelson 2009] etc...

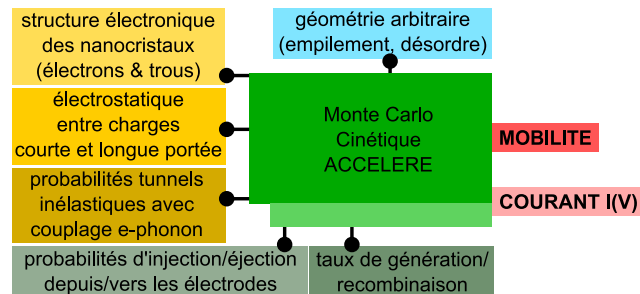


FIGURE 6.21 – Représentation schématique du code MACAO et de ses différents modules.

Troisième partie

Annexes

Caractérisation XPS et KFM de la durée de vie des porteurs

Cette annexe présente une technique de mesure de la durée de vie des porteurs en spectrométrie photoélectronique X ou en microscopie à sonde de Kelvin dont la mise en place s'est faite en collaboration avec Lukasz Borowik, les mesures ayant été effectuées par ses soins. Cette méthode représente une alternative à la photoluminescence résolue en temps [Dao 2005]. Ces mesures ont été motivées par l'influence essentielle de la durée de vie des porteurs sur la capacité d'une cellule photovoltaïque à extraire les charges photogénérées jusqu'aux électrodes.

Précisons tout d'abord que les échantillons utilisés pour mettre en place cette technique de caractérisation sont les échantillons produits durant la thèse de Kavita Surana et décrits sous le nom Q30 dans [Surana 2012]. Rappelons simplement que cet échantillon a été obtenu par dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) d'une couche sous-stœchiométrique SiO_x sur un substrat 200 mm de silicium dopé p (résistivité = 5-10 $\Omega\cdot\text{cm}$). Des mesures FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) permettent de déterminer $x = 1,6$. Ce dépôt est suivi d'un recuit à 1180 °C pendant 1 heure qui aboutit à la formation de nanocristaux de silicium dans une couche de SiO_2 stœchiométrique. Enfin un recuit sous atmosphère hydrogénée à 400 °C pendant 30 minutes permet de passiver les interfaces nanocristaux/matrice [Godefroo 2008]. En définitive, l'épaisseur de la couche, mesurée en ellipsométrie, est de 30 nm. La morphologie de cet échantillon est donnée en figure A.2.

Dans les méthodes présentées ici, le potentiel de surface de l'échantillon, qui est illuminé avec une lumière blanche modulée en fréquence, est mesuré. Ainsi le temps de vie des porteurs est extrait de la moyenne temporelle du photovoltage à différentes fréquences de modulation de la lumière. Pour les mesures de potentiel de surface sous illumination, on utilise ici deux méthodes : la spectrométrie photoélectronique X (X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS) et la microscopie à sonde de Kelvin (Kelvin Force Microscopy, KFM) (voir les figures A.1 et A.6). Ces deux méthodes ont déjà été mises en œuvre pour mesurer le temps de vie des porteurs [Asakura 2004, Takihara 2008].

Parmi les méthodes qui permettent de caractériser le temps de vie des porteurs, on peut distinguer les méthodes qui mesurent la décroissance du signal dès que

l'excitation lumineuse est éteinte (comme la photoluminescence résolue en temps) et les méthodes qui mesurent un signal moyen lorsque l'excitation est modulée en fréquence (comme dans la méthode présentée dans cette annexe). Le premier groupe nécessite un détecteur et une électronique avec un temps de réponse court tandis que le deuxième groupe nécessite une source lumineuse dont la fréquence de modulation soit réglable.

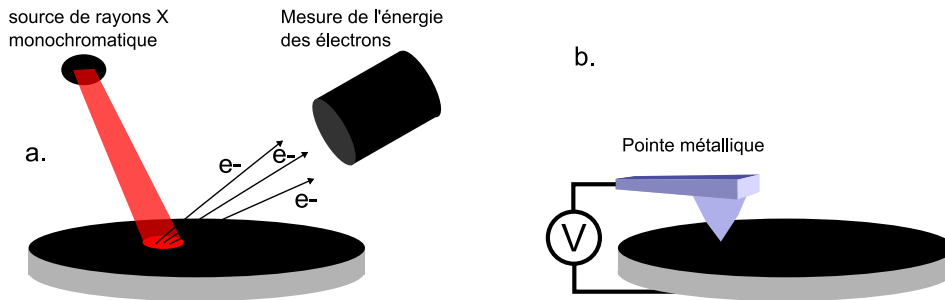


FIGURE A.1 – a. Schéma simplifié d'une mesure en XPS. b. Schéma simplifié d'une mesure KFM.

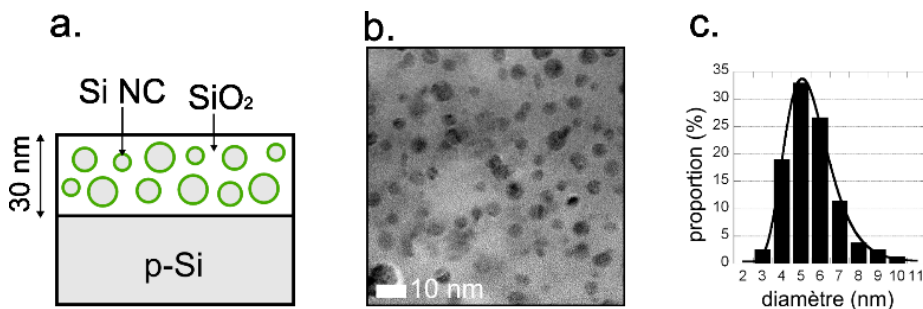


FIGURE A.2 – a. Schéma représentant la couche de nanocristaux déposée sur un substrat de Silicium. b. Vision Plan de la couche de nanocristaux observé en microscopie électronique en transmission. c. Distribution en taille des nanocristaux établie à partir de l'image b.

En KFM [Nonnenmacher 1991], une excitation $V = V_{dc} + V_{ac}$ est appliquée sur la pointe à la fréquence de résonance du cantilever. Ce signal produit une oscillation du cantilever si la tension continue appliquée V_{dc} est différente de la tension de surface. Une boucle de rétroaction permet d'ajuster V_{dc} pour supprimer les oscillations et ainsi mesurer le potentiel de surface. Les mesures KFM ont été réalisées sous ultra-vide (10^{-10} Torr en utilisant un système AFM Omicron Nanotechnology VT avec un contrôleur Nanonis (SPECS Zürich), UHV) et avec une pointe métallique (EFM PPP, Nanosensors).

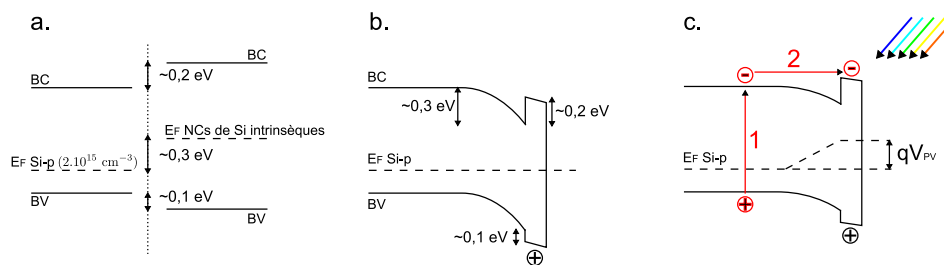


FIGURE A.3 – a. Diagramme de bandes lorsque le substrat et la couche de nanocristaux sont séparés. b. Diagramme de bandes à l'équilibre lorsque le substrat et la couche de nanocristaux sont collés. Notons qu'un champ électrique interne permet l'équilibre de la jonction Si-p/nanocristaux intrinsèques. c. Diagramme de bande sous illumination. Les électrons photogénérés dans le substrat (1) sont injectés dans la couche de nanocristaux grâce au champ électrique interne (2) donnant naissance à une tension V_{PV} appelée photovoltage.

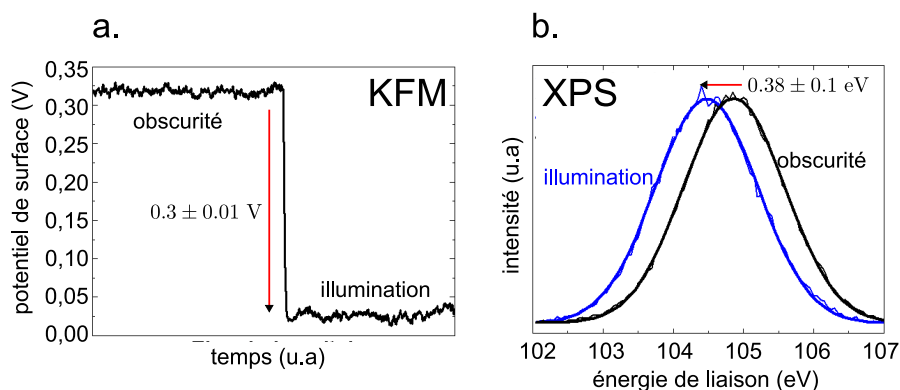


FIGURE A.4 – a. Décalage du potentiel de surface sous illumination continue mesuré en KFM. b. Décalage de l'énergie de liaison des électrons 2p des atomes de silicium en surface de l'échantillon sous illumination continue mesuré en XPS.

En XPS, Les photons X d'énergie $h\nu$ projetés sur l'échantillon éjectent des électrons de cœur des atomes présents en surface de l'échantillon (sur environ 5 nm de profondeur) dont l'énergie cinétique E_c est ensuite mesurée par un analyseur. On remonte ainsi à l'énergie de liaison de ces électrons E_L grâce à la relation :

$$E_L = h\nu - E_c \quad (\text{A.1})$$

Les résultats XPS ont été obtenus en utilisant un spectromètre XPS Omicron Nanotechnology M avec une source de rayon X monochromatique Al K α ($h\nu=1486,6$ eV).

Dans les deux cas l'échantillon est illuminé depuis l'extérieur de la chambre UHV à travers un hublot. La source lumineuse sélectionnée est une diode électro-

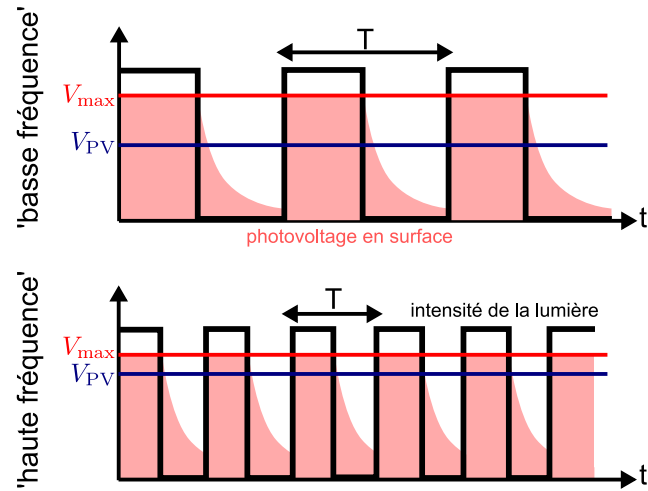


FIGURE A.5 – Schéma montrant l'évolution du photovoltage en fonction du signal d'excitation lumineuse pour deux fréquences de modulation différentes.

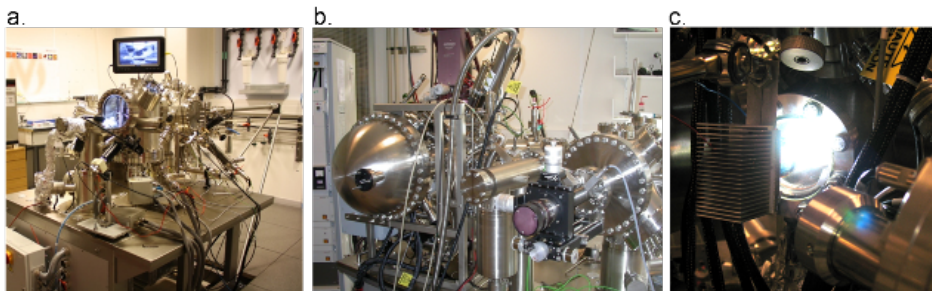


FIGURE A.6 – a. Omicron UHV-AFM VT XA. b. Omicron M-XPS. c. LED Rebel LXML-PWC2 (Flux lumineux : 320 lm, Courant maximum : 1 A, Modulation : <math><400\text{ kHz}</math>).

luminescente (Light Emitting Diode, LED) à haute puissance (HP-LED, Luxeon Rebel LXML-PWC210) branchée sur un générateur de signaux (Hewlett-Packard 33120A) couplé à un générateur de puissance (voir la figure A.6). La réponse du système (générateur de puissance plus LED) a été mesurée avec une photodiode ayant une fréquence de coupure de 500 MHz (Hamamatsu - S5972), on a ainsi pu vérifier que le signal lumineux émis reste carré jusqu'à une fréquence de 300 kHz (pour un rapport cyclique α de 1/2).

Ainsi dès que l'échantillon (dont le schéma et la morphologie sont fournis sur la figure A.2) est éclairé continuellement, les électrons photogénérés dans le substrat sont injectés dans la couche de nanocristaux grâce à la courbure de bandes de la jonction Si-p/nanocristaux (voir la figure A.3). Ceci se traduit par le chargement

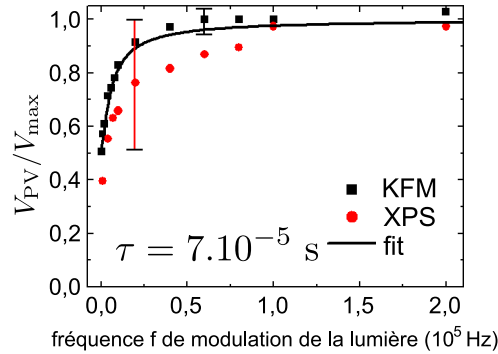


FIGURE A.7 – Comparaisons des résultats V_{PV}/V_{\max} obtenus en KFM et en XPS en fonctions de la fréquence f de modulation de l'éclairement.

jusqu'à saturation de la couche de nanocristaux par des électrons créés dans le substrat et par le décalage du potentiel de surface (voir la figure A.4). Notons que ce phénomène est réversible. Mais, plus intéressant, si l'échantillon est éclairé par une lumière modulée alors la valeur moyenne du potentiel mesuré V_{PV} dépend de la fréquence du signal (voir la figure A.5) contrairement à V_{\max} qui correspond au photovoltage sous illumination continue. En faisant l'hypothèse d'une saturation immédiate dès que la lumière est allumée et d'une décroissance exponentielle dès que la lumière s'éteint, V_{PV} s'écrit (suivant une extension pour n'importe quel rapport cyclique α de l'équation fournie par [Asakura 2004]) :

$$\begin{aligned}
 V_{PV} &= \frac{1}{T} \left[\int_0^{\alpha T} V_{\max} dt + \int_0^{(1-\alpha)T} V_{\max} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \right] \\
 &= \alpha V_{\max} + \tau V_{\max} f \left(1 - \exp\left(\frac{\alpha - 1}{f\tau}\right) \right) \text{ avec } T = 1/f
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

Dans le cas présent, le rapport cyclique α est de 1/2. Ainsi pour remonter au temps de vie des porteurs τ , nous utilisons l'équation (A.2) en faisant varier τ pour coller aux résultats expérimentaux (voir la figure A.7). Nous trouvons alors $\tau = 7.10^{-5}$ s à partir des résultats en KFM qui sont en fait plus précis que ceux fournis en XPS (voir les barres d'erreur sur la figure A.7). Ces résultats sont en accord avec ceux fournis par la photoluminescence résolue en temps donnant un temps de vie de l'ordre de 10^{-5} s pour un procédé de fabrication similaire [Dao 2005]. Par ailleurs, la littérature théorique donne un temps de vie radiatif de l'ordre de 10^{-2} s pour des nanocristaux de 5 nm de diamètre et plus [Moskalenko 2007]. Ainsi, ces résultats suggèrent que certains défauts subsistent et se comportent comme des centres recombinants non-radiatifs diminuant ainsi la durée de vie des porteurs et ce malgré la passivation à l'hydrogène. Enfin ces mesures peuvent être spatialement résolues ce qui permet de

cartographier le temps de vie des porteurs et donc d'aider à la mise au point d'un procédé de fabrication.

Modélisation Monte-Carlo de la diffusion de la lumière dans un solide à nanocristaux

Dans cette annexe, nous utilisons un modèle de transport de [Prah1 1989] que nous adaptons aux solides à nanocristaux en utilisant un échantillonnage de la fonction de phase de Rayleigh. Dans le développement qui suit, les réflexions et l'absorption ne sont pas implémentées, le but étant d'évaluer la distance effectivement parcourue par les photons qui subissent de multiples diffusions dans un solide à nanocristaux.

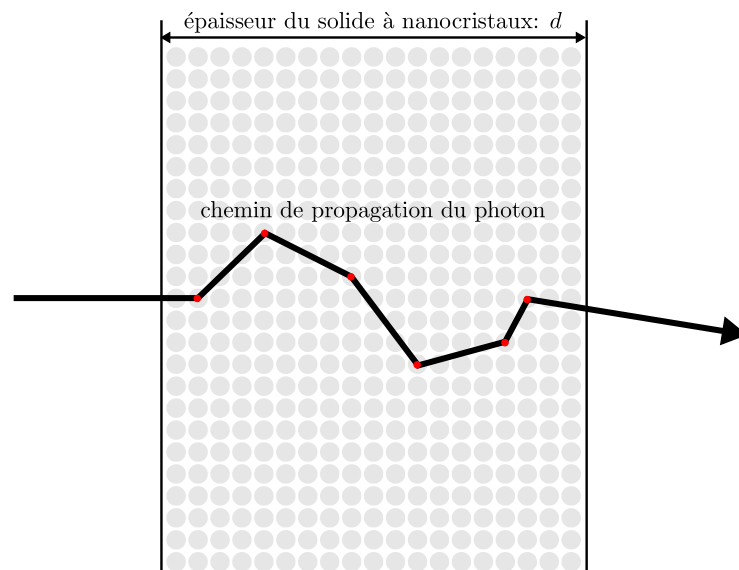


FIGURE B.1 – Représentation schématique du chemin suivi par la lumière dans un solide à nanocristaux du fait des diffusions.

Une onde électromagnétique qui se propage dans un solide à nanocristaux est diffusée, c'est à dire absorbée puis réémise. Dans la mesure où cette onde électromagnétique a une longueur d'onde λ_1 qui est bien plus grande que la dimension

d'un nanocristal R , c'est à dire $2\pi R \ll \lambda_1$, la diffusion Rayleigh domine. La section efficace de diffusion est donnée par :

$$\sigma_{\text{scat}} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2\pi n_{\text{out}}}{\lambda_1} \right)^4 R^6 \left(\frac{\varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_{\text{out}}}{\varepsilon_{\text{in}} + 2\varepsilon_{\text{out}}} \right)^2 \quad (\text{B.1})$$

qui est relié au coefficient de diffusion α_{scat} par :

$$\alpha_{\text{scat}} = \sigma_{\text{scat}} N_{\text{NC}} \quad (\text{B.2})$$

où N_{NC} est la densité de nanocristaux par unité de volume.

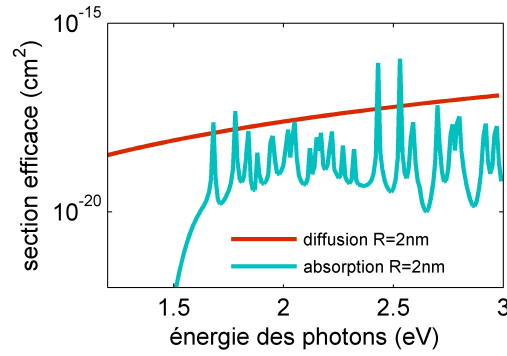


FIGURE B.2 – Section efficace de diffusion d'un solide à nanocristaux de silicium dans une matrice de SiO_2 comparée à la section efficace d'absorption calculée au chapitre 3.

A partir de ce coefficient de diffusion α_{scat} , la densité de probabilité de la distance D parcourue par une onde électromagnétique entre deux diffusions suit la loi de Beer-Lambert :

$$\rho_D(d) = \exp(-\alpha_{\text{scat}}d) \quad \text{avec} \quad d \in [0, +\infty] \quad (\text{B.3})$$

Ainsi la distance parcourue par un photon avant de subir une diffusion peut être décrite statistiquement par :

$$\Delta d = \frac{-\ln u}{\alpha_{\text{scat}}} \quad (\text{B.4})$$

où u est une variable aléatoire uniforme comprise entre 0 et 1.

Entre deux diffusions, le photon est passé d'une position (x, y, z) à une position (x', y', z') . Cette dernière position est déterminée par les relations :

$$\begin{aligned} x' &= x + \mu_x \Delta d \\ y' &= y + \mu_y \Delta d \\ z' &= z + \mu_z \Delta d \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

où (μ_x, μ_y, μ_z) définissent la direction de propagation du photon.

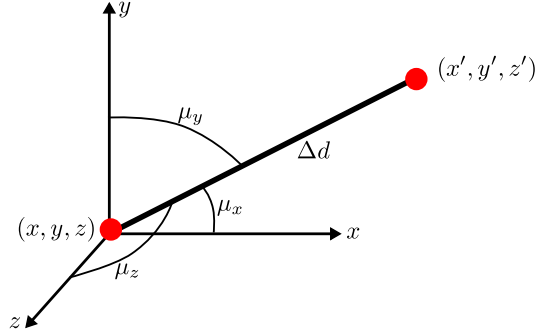


FIGURE B.3 – Représentation de la direction de propagation entre deux diffusions.

Lorsque la diffusion se produit, la réémission se fait dans une direction définie par une fonction de phase de Rayleigh normalisée :

$$p(\cos \theta) = \frac{1}{4\pi} \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{B.6})$$

où θ est l'angle longitudinal de diffusion (il n'y a pas de dépendance azimuthale ϕ). Cette dépendance peut être échantillonnée suivant [Frisvad 2011] :

$$(\theta, \phi) = \left(\cos^{-1} \left(\frac{v-1}{v} \right), 2\pi u_2 \right) \quad (\text{B.7})$$

où u_2 est une variable aléatoire uniforme comprise entre 0 et 1 et :

$$v = - \left(2(2u_1 - 1) + \sqrt{4(2u_1 - 1)^2 + 1} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.8})$$

où u_1 est une variable aléatoire uniforme comprise entre 0 et 1.

Une fois les angles de diffusion (θ, ϕ) déterminés, la nouvelle direction de propagation (μ'_x, μ'_y, μ'_z) est déterminée à partir de la direction de propagation (μ_x, μ_y, μ_z) précédent la diffusion suivant (voir la figure B.4) :

$$\begin{aligned} \mu'_x &= \frac{\sin \theta}{\sqrt{1 - \mu_z^2}} (\mu_x \mu_z \cos \phi - \mu_y \sin \phi) + \mu_x \cos \theta \\ \mu'_y &= \frac{\sin \theta}{\sqrt{1 - \mu_z^2}} (\mu_y \mu_z \cos \phi + \mu_x \sin \phi) + \mu_y \cos \theta \\ \mu'_z &= -\sin \theta \cos \phi \sqrt{1 - \mu_z^2} + \mu_z \cos \theta \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Toutes ces équations sont implémentées dans un code Monte-Carlo dont l'algorithme est donné en figure B.6, on obtient alors les résultats donnés en figure B.5. On peut donc noter que les diffusions au sein du matériau peuvent améliorer l'absorption.

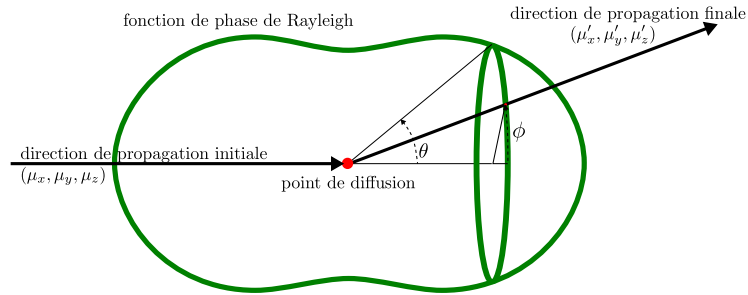


FIGURE B.4 – Fonction de phase de Rayleigh qui détermine l'angle de diffusion.

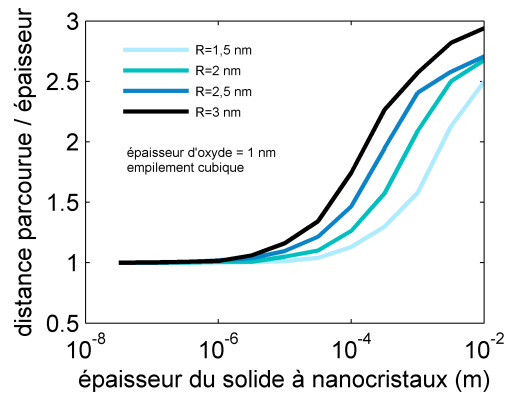


FIGURE B.5 – Rapport de la distance parcourue par les photons sur l'épaisseur du solide à nanocristaux en fonction de l'épaisseur du solide. Résultats obtenus en supposant l'absorption nulle.

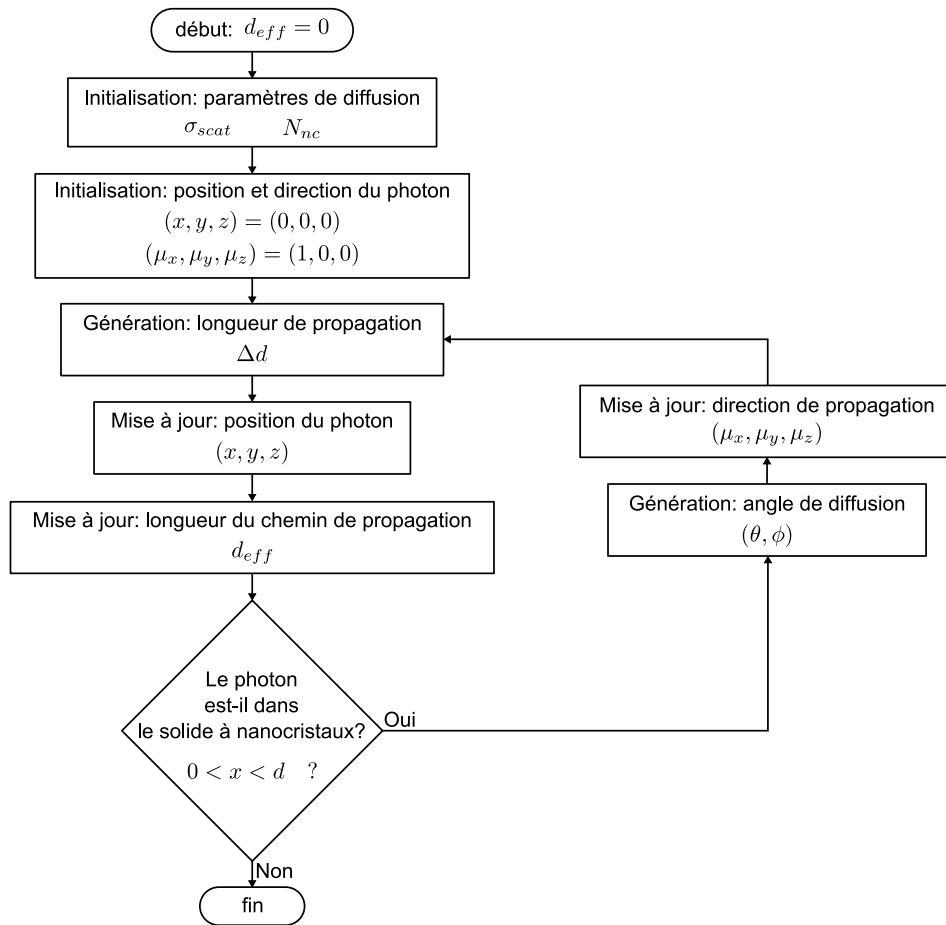


FIGURE B.6 – Algorithme Monte Carlo pour évaluer la distance effective parcourue par la lumière dans un solide à nanocristaux.

Phonons

Dans cette thèse il est plusieurs fois question de phonons. Une première fois dans les processus optiques où l'absorption ou l'émission d'un phonon assiste les transitions (voir le chapitre 3) et une seconde fois dans le transport électronique où le couplage électron-phonon intervient dans le saut tunnel inélastique (voir le chapitre 5). Cette annexe est là pour faire les rappels nécessaires à l'introduction de plusieurs équations dans les différents chapitres de ce manuscrit.

C.1 Introduction

Le problème de la vibration des atomes dans un solide peut, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, être considéré comme indépendant de celui des électrons (voir l'introduction du chapitre 1). On va voir que ces vibrations s'identifient à des quasi-particules, appelées phonons, qui sont indépendantes les unes des autres. Cet ensemble de quasi-particules forme un bain à l'équilibre thermique dans lequel les charges se déplacent.

Un phonon est en fait une oscillation collective de tous les atomes du solide autour de leur position d'équilibre respective et à la même fréquence $\nu = \omega/2\pi$. Cette oscillation collective forme une onde dans le solide dont l'énergie est quantifiée $\hbar\omega$. C'est en quelque sorte l'analogie du photon qui est la particule de l'onde électromagnétique.

Les électrons peuvent donc échanger de l'énergie avec le bain de phonons, c'est à dire avec le solide, par absorption ou émission de phonons.

C.2 L'oscillateur harmonique 1D

Nous rappelons ici les résultats essentiels disponibles dans les ouvrages de mécanique quantique au sujet de l'oscillateur harmonique quantique auquel un phonon s'identifie.

Pour débiter, rappelons que la force de rappel de constante k s'écrit dans l'approximation linéaire :

$$F = -k \underbrace{(R - R_0)}_x \quad (\text{C.1})$$

pour un système qui s'écarte de sa position d'équilibre R_0 . Ceci permet d'écrire la loi de Newton de la mécanique classique :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad (\text{C.2})$$

Cette équation a pour solution :

$$x(t) = x_0 \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t - \varphi\right) \quad (\text{C.3})$$

L'amplitude x_0 et la phase φ sont définies par les conditions initiales. L'équation précédente permet d'identifier la pulsation du mouvement de l'oscillateur :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{C.4})$$

Le mouvement de cet oscillateur est défini par une seule pulsation ω , on est donc dans l'approximation harmonique. Nous pouvons également écrire le potentiel correspondant à la force de rappel (C.1) :

$$V = \frac{1}{2}kX^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \quad (\text{C.5})$$

En mécanique quantique hamiltonienne, l'équation du mouvement indépendante du temps (système conservatif) devient $H\chi(x) = E\chi(x)$ avec :

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \quad (\text{C.6})$$

En posant :

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X + i \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} P \right) \quad (\text{C.7})$$

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X - i \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} P \right) \quad (\text{C.8})$$

on peut vérifier que l'hamiltonien précédent se met sous la forme :

$$H = \hbar\omega \left(\underbrace{a^+ a}_N + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{C.9})$$

et que les opérateurs de création a^+ et d'annihilation a agissent sur les états propres $\{|\chi_n\rangle\}$ suivant les relations :

$$\begin{aligned}
 a^+|\chi_n\rangle &= \sqrt{n+1}|\chi_{n+1}\rangle \\
 a|\chi_n\rangle &= \sqrt{n}|\chi_{n-1}\rangle \\
 N|\chi_n\rangle &= n|\chi_n\rangle
 \end{aligned}
 \tag{C.10}$$

Ceci permet de réécrire l'équation de Schrödinger :

$$H|\chi_n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega|\chi_n\rangle \tag{C.11}$$

et donc d'identifier les valeurs propres de l'hamiltonien (voir la figure C.1) :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \tag{C.12}$$

Par ailleurs, les états propres s'écrivent dans l'espace réel [Cohen-Tannoudji 1977] :

$$\chi_n(x) = \left(\frac{1}{2^n n!} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^n\right)^{1/2} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left[\frac{m\omega}{\hbar}x - \frac{d}{dx}\right]^n \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2\right) \tag{C.13}$$

avec

$$\langle\chi_m|\chi_n\rangle = \delta_{mn} \tag{C.14}$$

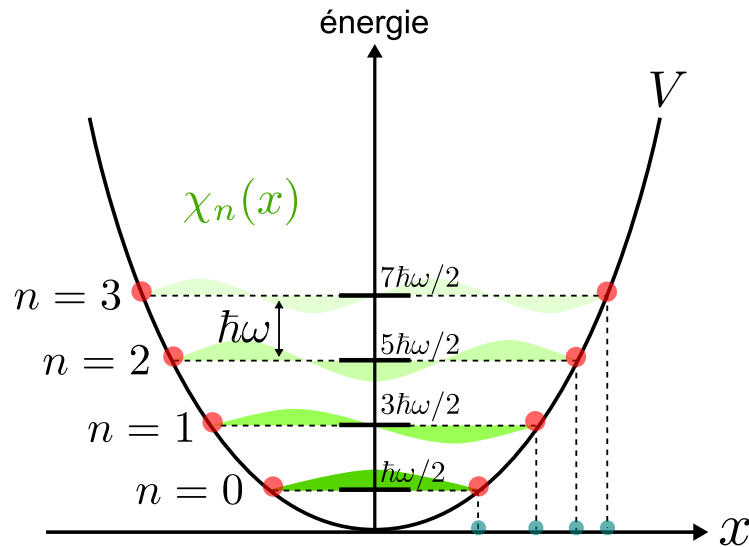


FIGURE C.1 – Schéma représentant les solutions quantifiées (énergies propres et états propres $\chi_n(x)$) de l'oscillateur harmonique quantique 1D en fonction du nombre d'occupation n .

C.3 Vibrations des atomes : phonons

A température non nulle, les atomes du réseau cristallin vibrent autour de leur position d'équilibre. Chaque atome de masse M est décrit par sa position d'équilibre \mathbf{R} , somme de sa position d'équilibre \mathbf{R}_0 et de son déplacement \mathbf{s} par rapport à cette position d'équilibre. \mathbf{s} représente donc les vibrations de l'atome. Dans l'approximation harmonique, le système formé par les N atomes du solide a pour hamiltonien :

$$H_{\text{ph}} = \sum_n^N \frac{P_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{m,n \neq m} V(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) \quad (\text{C.15})$$

En développant le potentiel V au deuxième ordre :

$$\begin{aligned} V(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) &= V(\mathbf{R}_{m0} - \mathbf{R}_{n0}) \\ &+ \underbrace{\mathbf{s}_m}_{=0} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_m} + \underbrace{\mathbf{s}_n}_{=0} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_n} + \frac{1}{2} \left[\mathbf{s}_m^2 \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_m^2} + 2\mathbf{s}_m \mathbf{s}_n \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_m \partial \mathbf{R}_n} + \mathbf{s}_n^2 \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_n^2} \right] + \dots \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

On peut réécrire l'hamiltonien (avec $V(\mathbf{R}_{m0} - \mathbf{R}_{n0}) = 0$ comme référence) :

$$\begin{aligned} H_{\text{ph}} &= \sum_n^N \frac{P_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{m,n \neq m} \frac{1}{2} \left[\mathbf{s}_m^2 \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_m^2} + 2\mathbf{s}_m \mathbf{s}_n \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_m \partial \mathbf{R}_n} + \mathbf{s}_n^2 \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_n^2} \right] \\ &= \sum_n^N \frac{P_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{s}_n \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{R}_m \partial \mathbf{R}_n} \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

On obtient alors, à partir des équations du mouvement de Lagrange, le système de $3N$ équations couplées suivant :

$$M_n \frac{d^2 s_{n\alpha}}{dt^2} = - \sum_{m\beta} \frac{\partial^2 V}{\partial R_{m\beta} \partial R_{n\alpha}} s_{m\beta} \quad (\text{C.18})$$

On cherche alors les solutions sous la forme d'ondes planes valables dans le cas du cristal massif :

$$s_{n\alpha}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{M_n}} u_{n,\alpha} \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{n0} - \omega t)) \quad (\text{C.19})$$

avec $\alpha = x, y, z$. On obtient alors un système de $3p$ équations couplées pour chaque vecteur d'onde $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ où p est le nombre d'atome dans une maille élémentaire :

$$\omega^2 u_{n\alpha} = \sum_{m\beta} \frac{1}{\sqrt{M_n M_m}} \frac{\partial^2 V}{\partial R_{m\beta} \partial R_{n\alpha}} \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{m0} - \mathbf{R}_{n0})) u_{m\beta} \quad (\text{C.20})$$

Ce qu'on peut écrire sous forme matricielle :

$$\omega^2 \mathbf{u} = \mathbf{D}(\mathbf{q}) \mathbf{u} \quad (\text{C.21})$$

où \mathbf{D} est la matrice dynamique de dimension $3p \times 3p$ dont les termes sont :

$$D_{n\alpha, m\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_m M_n}} \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial R_{m\beta} \partial R_{n\alpha}}}_{\text{constante de force}} \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{m0} - \mathbf{R}_{n0})) \quad (\text{C.22})$$

et \mathbf{u} est le vecteur de dimension $3p$ ($3p$ degrés de liberté) dont les composantes sont les $u_{n\alpha}$.

Le calcul de la structure phononique consiste à construire la matrice dynamique \mathbf{D} puis à la diagonaliser afin d'obtenir les valeurs propres $\omega(\mathbf{q})$. Plusieurs modèles permettent de construire cette matrice (Force-Constant Model, Rigid Ion Model, Keating Model, Shell Model, Bond Charge Model, Adiabatic Bond Charge Model...)[Valentin 2008a, Yu 2010].

En fait, dans un semi-conducteur massif, si la maille élémentaire contient p atomes, il existe $3p$ branches ou courbes de dispersion pour les phonons, dont 3 branches acoustiques et $3p-3$ branches optiques. Pour le silicium qui contient deux atomes par maille, on a donc 3 branches Acoustiques pour lesquelles $\omega(\mathbf{q} \rightarrow 0) \rightarrow 0$ (1 Longitudinale LA et 2 Transversale TA) et trois branches Optiques (1 Longitudinale LO et 2 Transversale TO). Les phonons sont en fait qualifiés de transverses si leur déplacement est perpendiculaire au vecteur d'onde \mathbf{q} et de longitudinaux si leur déplacement est parallèle au vecteur d'onde \mathbf{q} .

Pour un nanocrystal, la densité d'états de phonons est discrète (voir la figure C.2). La perte de la symétrie en translation mixe les modes TO et LO. Une conséquence majeure est l'apparition de modes Optiques de Surface (SO) dont la fréquence dépend fortement des propriétés de surface [Valentin 2008b]. Ces modes SO et leur influence ne seront pas considérés dans cette thèse.

Remarque : Le cristal étant fixe dans l'espace, les degrés de liberté des atomes du cristal sont au nombre de $3N - 6$ (les 3 rotations et les 3 translations).

C.4 Coordonnées normales

L'équation aux valeurs propres (C.21) permet d'obtenir, pour chaque vecteur d'onde \mathbf{q} , un ensemble de vecteurs propres $\{\mathbf{e}^j\}$ associé à un ensemble de valeurs propres $\{\omega_j\}$. Chaque vecteur propre \mathbf{e}^j a $3p$ composantes que l'on peut écrire comme p vecteurs \mathbf{e}_n^j à 3 composantes $e_{n,\alpha}^j$, ces N vecteurs étant appelés les vecteurs polarisations. Ainsi, toute combinaison linéaire des vecteurs propres est aussi une solution du problème :

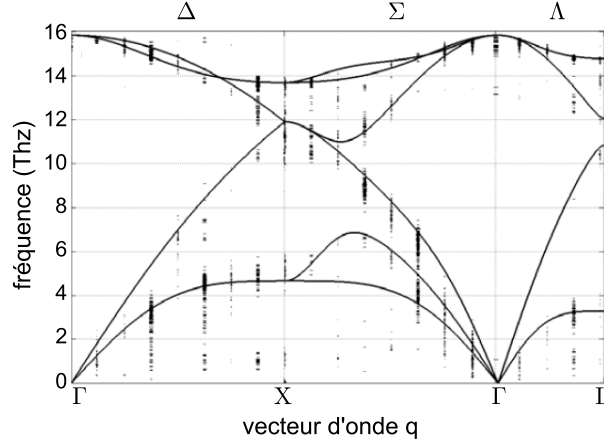


FIGURE C.2 – Structure phononique d'un nanocristal de silicium de 2,5 nm de rayon extrait de [Valentin 2008b]. Les lignes continues correspondent à la structure phononique du silicium massif, ce sont les courbes de dispersion des phonons $\omega_j(\mathbf{q})$.

$$\mathbf{u} = \sum_j^{3p} c^j \mathbf{e}^j \quad (\text{C.23})$$

Ce qui donne à partir de la relation (C.19) :

$$s_{n\alpha}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_c M_n}} \sum_j c^j(\mathbf{q}) e_{n,\alpha}^j(\mathbf{q}) \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{n0} - \omega_j(\mathbf{q})t)) \quad (\text{C.24})$$

où N_c est le nombre de mailles élémentaires. On peut ensuite faire la somme sur les vecteurs d'onde \mathbf{q} pour obtenir la solution la plus générale :

$$s_{n\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{N_c M_n}} \sum_{j,\mathbf{q}} c^j(\mathbf{q}) e_{n,\alpha}^j(\mathbf{q}) \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{n0} - \omega_j(\mathbf{q})t)) \quad (\text{C.25})$$

On peut réécrire cette dernière équation en utilisant les coordonnées normales $Q_k(\mathbf{q}, t)$:

$$s_{n\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{N_c M_n}} \sum_{j,\mathbf{q}} Q_j(\mathbf{q}, t) e_{n,\alpha}^j(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{n0}) \quad (\text{C.26})$$

avec

$$Q_j(\mathbf{q}, t) = c^j(\mathbf{q}) \exp(-i\omega_j(\mathbf{q})t) \quad (\text{C.27})$$

Si on injecte la formule (C.26) dans l'hamiltonien (C.17), on obtient :

$$\begin{aligned}
H_{\text{ph}} &= \frac{1}{2} \sum_{j,\mathbf{q}} \left(P_j^*(\mathbf{q}, t) P_j(\mathbf{q}, t) + \omega_j^2 Q_j^*(\mathbf{q}, t) Q_j(\mathbf{q}, t) \right) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{j,\mathbf{q}} \left(P_j^2(\mathbf{q}, t) + \omega_j^2 Q_j^2(\mathbf{q}, t) \right)
\end{aligned} \tag{C.28}$$

avec $P_j(\mathbf{q}, t) = \dot{Q}_j^*(\mathbf{q}, t)$ le moment conjugué de Q_j et $Q_j^*(\mathbf{q}, t) = Q_j(-\mathbf{q}, t)$.

L'hamiltonien précédent nous montre, par comparaison avec l'hamiltonien (C.6), que les phonons sont des oscillateurs harmoniques indépendants, chaque phonon étant une oscillation collective des N atomes du solide.

C.5 Quantification des phonons

L'hamiltonien précédent peut être quantifié simplement en utilisant les opérateurs création et annihilation :

$$\begin{aligned}
a_j(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\mathbf{q})}} \left(\omega_j(\mathbf{q}) Q_j(\mathbf{q}) + iP_j^*(\mathbf{q}) \right) \\
a_j^+(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_j(\mathbf{q})}} \left(\omega_j(\mathbf{q}) Q_j^*(\mathbf{q}) - iP_j(\mathbf{q}) \right)
\end{aligned} \tag{C.29}$$

Dès lors on peut réécrire l'hamiltonien des phonons en seconde quantification :

$$H_{\text{ph}} = \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \left(a_j^+(\mathbf{q}) a_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right) \tag{C.30}$$

Ainsi, on déduit de cette dernière expression que les états propres de l'hamiltonien sont les produits des états propres de chaque phonon :

$$|\chi\rangle = \prod_{j,\mathbf{q}} |n_j(\mathbf{q})\rangle \tag{C.31}$$

où $n_j(\mathbf{q})$ est le nombre d'occupation du mode j de vecteur d'onde \mathbf{q} , c'est à dire le nombre de phonons dans ce mode. Aussi, l'énergie totale des phonons s'écrit :

$$E = \sum_{j,\mathbf{q}} \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \left(n_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right) \tag{C.32}$$

C.6 Interaction électron-phonon

L'interaction entre les électrons et les ions (noyau + électrons de cœur) s'écrit comme une interaction coulombienne entre la densité de charges $\rho_{\text{el}}(\mathbf{r})$ et le potentiel créé par les ions $V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$:

$$H_{\text{el-ion}} = \int \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) \sum_{n=1}^N V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r} \quad (\text{C.33})$$

avec $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n^0 + \mathbf{s}_n$. Puisque $\mathbf{s} \ll \mathbf{R}^0$, il est judicieux de séparer la contribution de chacun en faisant un développement en série de Taylor :

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) - \nabla V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) \cdot \mathbf{s}_n \quad (\text{C.34})$$

Ceci permet de séparer, comme stipulé dans les équations (1.2) et (1.3), la partie fixe responsable qui intervient dans la résolution de la structure électronique (ondes de Bloch) de la partie vibratoire (l'interaction électron-phonon) :

$$H_{\text{el-ion}} = \int \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) \sum_{n=1}^N V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) d\mathbf{r} - \int \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) \sum_{n=1}^N \nabla V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) \cdot \mathbf{s}_n d\mathbf{r} \quad (\text{C.35})$$

Le premier terme entre dans le calcul de la structure électronique (1.3) tandis que le second correspond à l'interaction électron-phonon (1.2). Nous ne nous intéressons donc ici qu'à ce dernier terme. Pour aboutir à l'hamiltonien d'interaction électron-phonon, il faut d'abord exprimer la densité électronique en seconde quantification qui s'écrit (d'après l'équation (4.12)) :

$$\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{C.36})$$

où Ψ est ici l'opérateur de champ électronique que l'on peut décomposer sur les ondes de Bloch :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) c_{\mathbf{k}} \quad (\text{C.37})$$

$c_{\mathbf{k}}$ est l'opérateur de création de l'état électronique $\psi_{\mathbf{k}}$ de vecteur d'onde \mathbf{k} . On obtient alors l'expression de la densité électronique suivante :

$$\rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'}^+ c_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.38})$$

Dans la mesure où l'onde de Bloch $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n0}) = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{n0}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, on a :

$$\begin{aligned} & \int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \nabla V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) d^3r \\ &= \int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n0}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n0}) \nabla V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) d^3r \\ &= \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{n0}) \underbrace{\int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \nabla V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) d^3r}_{W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'n}} \end{aligned} \quad (\text{C.39})$$

En utilisant l'expression de Q_j en fonction des opérateurs création et annihilation :

$$Q_j(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{q})}} \left(a_j^+(-\mathbf{q}) + a_j(\mathbf{q}) \right) \quad (\text{C.40})$$

On peut réécrire l'hamiltonien d'interaction électron-phonon en seconde quantification :

$$\begin{aligned} H_{\text{e-ph}} &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, j, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}'}^+ c_{\mathbf{k}} \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{n0}) \mathbf{W}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'n} \sqrt{\frac{\hbar}{2N_c M_n \omega_j(\mathbf{q})}} \\ &\times \left(a_j^+(-\mathbf{q}) + a_j(\mathbf{q}) \right) \mathbf{e}_n^j(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{n0}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', j} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^j c_{\mathbf{k}'}^+ c_{\mathbf{k}} \left(a_j^+(-\mathbf{q}) + a_j(\mathbf{q}) \right) \end{aligned} \quad (\text{C.41})$$

avec $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Ainsi la constante de couplage électron-phonon est :

$$g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^j = \sum_n \mathbf{W}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'n} \cdot \mathbf{e}_n^j(\mathbf{q}) \sqrt{\frac{N_c}{2\hbar M_n \omega_j^3(\mathbf{q})}} \quad (\text{C.42})$$

Potentiel de déformation optique : Dans l'approximation du potentiel de déformation, l'interaction électron-phonon optique (non-polaire), c'est à dire pour des phonons dont la longueur d'onde est de l'ordre de la distance entre atomes, est proportionnel au déplacement des atomes :

$$H_{\text{e-ph}} = D_{\text{op}} s(\mathbf{r}) \quad (\text{C.43})$$

où D_{op} est le potentiel de déformation optique. L'hamiltonien électron-phonon s'écrit alors (dans la limite continue) :

$$H_{\text{e-ph}} = D_{\text{op}} \sum_{\mathbf{q}, \alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho_c \Omega \omega_j(\mathbf{q})}} \left(a_j^+(-\mathbf{q}) + a_j(\mathbf{q}) \right) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{C.44})$$

où ρ_c est la densité et Ω le volume du cristal.

Remarque : Le silicium est un matériau non-polaire, il est donc inutile de traiter le cas d'un couplage électron-phonon LO polaire (hamiltonien de Fröhlich) [Jdira 2008b]. Par ailleurs le cristal de silicium possède un centre d'inversion, il est donc également inutile de traiter le cas d'un couplage piézoélectrique.

Logigramme du code MACAO

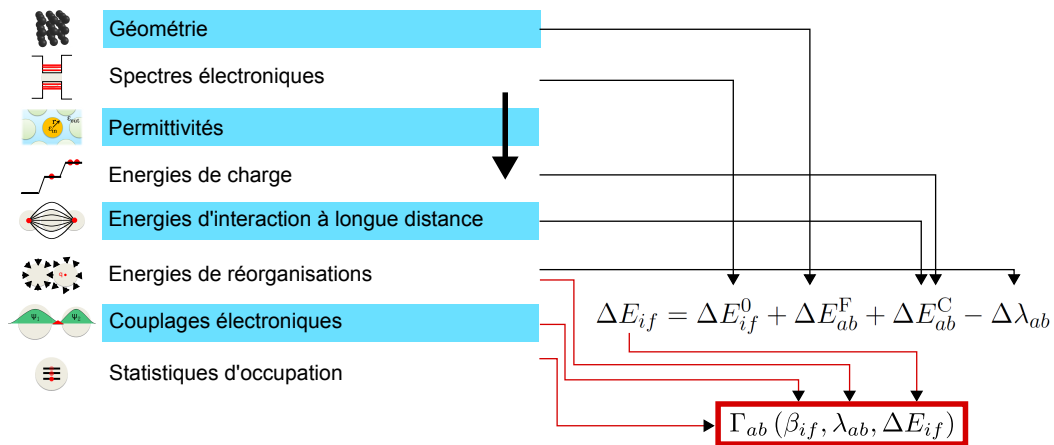


FIGURE D.1 – Représentation schématique des différentes étapes de calcul du code MACAO.

La logique du code est la suivante : La géométrie du code est définie puis les différents modules permettent de calculer les différentes grandeurs qui vont entrer dans le calcul des paramètres de l'équation de Marcus (5.55) comme décrit sur le schéma D.1 ci-dessus.

Dans ces conditions, la simulation de la mobilité des porteurs ne prend que quelques minutes en l'absence de désordre. En revanche, la présence de désordre implique de faire de nombreuses fois la même simulation afin d'obtenir une bonne convergence statistique (voir le chapitre 6) ce qui peut faire exploser le temps nécessaire au calcul de certains points.

Bibliographie

- [Abtew 2008] T. A. Abtew, M. Zhang, Y. Pan et D. A. Drabold. *Electrical conductivity and Meyer–Neldel rule : The role of localized states in hydrogenated amorphous silicon*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 354, no. 19–25, pages 2909–2913, 2008. (Cité en page 81.)
- [Adams 2003] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle, J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley et X. Zhu. *Charge Transfer on the Nanoscale : Current Status*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, no. 28, pages 6668–6697, 2003. (Cité en page 71.)
- [Aeberhard 2011] U. Aeberhard. *Theory and simulation of photogeneration and transport in Si-SiO₂ superlattice absorbers*. Nanoscale Research Letters, vol. 6, pages 1–10, 2011. (Cité en page 54.)
- [Aeberhard 2012] U. Aeberhard. *Effective microscopic theory of quantum dot superlattice solar cells*. Optical and Quantum Electronics, vol. 44, pages 133–140, 2012. (Cité en page 71.)
- [Alberty 2004] R. A. Alberty. *Principle of Detailed Balance in Kinetics*. Journal of Chemical Education, vol. 81, no. 8, 2004. (Cité en page 92.)
- [Alivisatos 1996] A. P. Alivisatos. *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*. Science, vol. 271, no. 5251, pages 933–937, 1996. (Cité en page 5.)
- [Ambegaokar 1971] Vinay Ambegaokar, B. I. Halperin et J. S. Langer. *Hopping Conductivity in Disordered Systems*. Phys. Rev. B, vol. 4, pages 2612–2620, 1971. (Cité en pages 77 et 83.)
- [Anchala 2011] Anchala, S. P. Purohit et K. C. Mathur. *Photoabsorption and photoelectric process in Si nanocrystallites*. Applied Physics Letters, vol. 98, no. 4, 2011. (Cité en pages 25 et 27.)
- [Anderson 1958] P. W. Anderson. *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*. Phys. Rev., vol. 109, pages 1492–1505, 1958. (Cité en page 71.)
- [Asakura 2004] D. Asakura, J. W. Quilty, K. Takubo, S. Hirata, T. Mizokawa, Y. Muraoka et Z. Hiroi. *Photoemission Study of YBa₂Cu₃O_y Thin Films under Light Illumination*. Phys. Rev. Lett., vol. 93, 2004. (Cité en pages 145 et 149.)
- [Ashcroft 2002] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002. (Cité en page 18.)
- [Bakkers 2001] E. P. A. M. Bakkers, Z. Hens, A. Zunger, A. Fran-

- ceschetti, L. P. Kouwenhoven, L. Gurevich et D. Vanmaekelbergh. *Shell-Tunneling Spectroscopy of the Single-Particle Energy Levels of Insulating Quantum Dots*. Nano Letters, vol. 1, no. 10, pages 551–556, 2001. (Cité en page 45.)
- [Balberg 2011] I. Balberg. *Electrical transport mechanisms in three dimensional ensembles of silicon quantum dots*. Journal of Applied Physics, vol. 110, no. 6, 2011. (Cité en page 83.)
- [Baldereschi 1973] A. Baldereschi et N. O. Lipari. *Spherical Model of Shallow Acceptor States in Semiconductors*. Phys. Rev. B, vol. 8, pages 2697–2709, 1973. (Cité en pages 30, 31 et 32.)
- [Banin 1999] U. Banin, Y. Cao, D. Katz et O. Millo. *Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots*. Nature, vol. 400, pages 542–544, 1999. (Cité en page 45.)
- [Barbara 1996] P. F. Barbara, T. J. Meyer et M. A. Ratner. *Contemporary Issues in Electron Transfer Research*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 100, no. 31, pages 13148–13168, 1996. (Cité en page 106.)
- [Bawendi 1990] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald et L. E. Brus. *The Quantum Mechanics of Larger Semiconductor Clusters ("Quantum Dots")*. Annual Review of Physical Chemistry, vol. 41, no. 1, pages 477–496, 1990. (Cité en page 4.)
- [Beard 2007] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson et A. J. Nozik. *Multiple Exciton Generation in Colloidal Silicon Nanocrystals*. Nano Letters, vol. 7, no. 8, pages 2506–2512, 2007. (Cité en page 59.)
- [Belyakov 2008] V. A. Belyakov, V. A. Burdov, R. Lockwood et A. Meldrum. *Silicon Nanocrystals : Fundamental Theory and Implications for Stimulated Emission*. Hindawi, 2008. (Cité en pages 35, 49 et 60.)
- [Blunt 2007] M. O. Blunt, M. Suvakov, F. Pulizzi, C. P. Martin, E. Pauliac-Vaujour, A. Stannard, A. W. Rushforth, B. Tadić et P. Moriarty. *Charge Transport in Cellular Nanoparticle Networks : Meandering through Nanoscale Mazes*. Nano Letters, vol. 7, no. 4, pages 855–860, 2007. (Cité en page 44.)
- [Boichuk 2010] V. I. Boichuk, I. V. Bilynskyi et R. Y. Leshko. *Hole, impurity and exciton states in a spherical quantum dot*. Condensed Matter Physics, vol. 13, no. 1, 2010. (Cité en page 32.)
- [Bourgoin 1983] J. Bourgoin et M. Lannoo. Point defects in semiconductors. ii : Experimental aspects. Springer series in solid-state sciences. Springer, 1983. (Cité en pages 98 et 101.)
- [Bredas 2005] J.-L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu et J. Cornil. *Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in pi-Conjugated Oligomers and Polymers : A Molecular Picture*.

- ChemInform, vol. 36, no. 5, 2005. (Cité en page 106.)
- [Broadbent 1957] S. R. Broadbent et J. M. Hammersley. *Percolation processes. I. Crystals and Mazes*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 53, pages 629–641, 1957. (Cité en page 82.)
- [Bruchez 1998] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss et A. P. Alivisatos. *Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels*. Science, vol. 281, page 2013, 1998. (Cité en page 8.)
- [Bruhn 2011] B. Bruhn, J. Valenta, F. Sangghaleh et J. Linnros. *Blinking Statistics of Silicon Quantum Dots*. Nano Letters, vol. 11, no. 12, pages 5574–5580, 2011. (Cité en page 60.)
- [Brus 1983] L. E. Brus. *A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites*. The Journal of Chemical Physics, vol. 79, no. 11, pages 5566–5571, 1983. (Cité en page 4.)
- [Brus 1996] L. E. Brus. *Model for carrier dynamics and photoluminescence quenching in wet and dry porous silicon thin films*. Phys. Rev. B, vol. 53, pages 4649–4656, 1996. (Cité en pages 104 et 105.)
- [Bruus 2004] H. Bruus et K. Flensberg. *Many-body quantum theory in condensed matter physics : An introduction*. Oxford graduate texts in mathematics. Oxford University Press, 2004. (Cité en page 70.)
- [Bässler 1993] H. Bässler. *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study*. physica status solidi (b), vol. 175, no. 1, pages 15–56, 1993. (Cité en page 117.)
- [Bulutay 2007] C. Bulutay. *Interband, intraband, and excited-state direct photon absorption of silicon and germanium nanocrystals embedded in a wide band-gap lattice*. Phys. Rev. B, vol. 76, 2007. (Cité en page 35.)
- [Canham 1990] L. T. Canham. *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*. Applied Physics Letters, vol. 57, no. 10, pages 1046–1048, 1990. (Cité en page 59.)
- [Carbone 2010] L. Carbone et P. D. Cozzoli. *Colloidal heterostructured nanocrystals : Synthesis and growth mechanisms*. Nano Today, vol. 5, no. 5, pages 449–493, 2010. (Cité en page 6.)
- [Cardona 1966] M. Cardona et F. H. Pollak. *Energy-Band Structure of Germanium and Silicon : The k - p Method*. Phys. Rev., vol. 142, pages 530–543, 1966. (Cité en pages 53, 54 et 56.)
- [Casalegno 2010] M. Casalegno, G. Raos et R. Po. *Methodological assessment of kinetic Monte Carlo simulations of organic photovoltaic devices : The treatment of electrostatic interactions*. The Journal of Chemical Physics, vol. 132, no. 9, 2010. (Cité en pages 108 et 110.)
- [Cellek 2011] O. Cellek et M. Law. *Modeling and simulation of nano-*

- crystal solids with rate equations.* volume 7933 of *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, 2011. (Cité en page 117.)
- [Chandler 2007] R. E. Chandler, A. J. Houtepen, J. Nelson et D. Vanmaekelbergh. *Electron transport in quantum dot solids : Monte Carlo simulations of the effects of shell filling, Coulomb repulsions, and site disorder.* Phys. Rev. B, vol. 75, 2007. (Cité en pages 12, 13 et 117.)
- [Chang 1998] K. Chang et J.-B. Xia. *The effects of electric field on the electronic structure of a semiconductor quantum dot.* Journal of Applied Physics, vol. 84, no. 3, pages 1454–1459, 1998. (Cité en page 35.)
- [Chatterjee 2007] A. Chatterjee et D. Vlachos. *An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods.* Journal of Computer-Aided Materials Design, vol. 14, pages 253–308, 2007. (Cité en page 119.)
- [Chatterjee 2010] A. Chatterjee et A. F. Voter. *Accurate acceleration of kinetic Monte Carlo simulations through the modification of rate constants.* The Journal of Chemical Physics, vol. 132, no. 19, 2010. (Cité en pages 119 et 120.)
- [Chelikowsky 1976] J. R. Chelikowsky et M. L. Cohen. *Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors.* Phys. Rev. B, vol. 14, pages 556–582, 1976. (Cité en page 21.)
- [Chu 2011] I.-H. Chu, M. Radulaski, N. Vukmirovic, H.-P. Cheng et L.-W. Wang. *Charge Transport in a Quantum Dot Supercrystal.* The Journal of Physical Chemistry C, vol. 115, no. 43, 2011. (Cité en page 124.)
- [Coehoorn 2005] R. Coehoorn, W. F. Pasveer, P. A. Bobbert et M. A. J. Michels. *Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder.* Phys. Rev. B, vol. 72, 2005. (Cité en page 117.)
- [Cohen-Tannoudji 1977] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë. *Quantum mechanics.* vol. 1-2. Wiley, 1977. (Cité en pages 26, 53, 88 et 159.)
- [Conibeer 2006] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav et K.-L. Lin. *Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells.* Thin Solid Films, vol. 511-512, pages 654 – 662, 2006. E-MRS 2005 - Proceedings of Symposium F on Thin Film and Nanostructured Materials for Photovoltaics. (Cité en pages 3 et 9.)
- [Conwell 1956] E. M. Conwell. *Impurity Band Conduction in Germanium and Silicon.* Phys. Rev., vol. 103, pages 51–61, 1956. (Cité en page 76.)
- [Coropceanu 2007] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho,

- Y. Olivier, R. Silbey et J.-L. Brédas. *Charge Transport in Organic Semiconductors*. Chemical Reviews, vol. 107, no. 4, pages 926–952, 2007. (Cité en pages 74, 75 et 106.)
- [Cottaar 2011] J. Cottaar, L. J. A. Koster, R. Coehoorn et P. A. Bobbert. *Scaling Theory for Percolative Charge Transport in Disordered Molecular Semiconductors*. Phys. Rev. Lett., vol. 107, 2011. (Cité en page 132.)
- [Daldosso 2003] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Priolo, C. Spinella et F. Iacona. *Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO₂*. Phys. Rev. B, vol. 68, 2003. (Cité en page 59.)
- [Daldosso 2006] N. Daldosso, M. Melchiorri, L. Pavesi, G. Pucker, F. Gourbilleau, S. Chausserie, A. Belarouci, X. Portier et C. Dufour. *Optical losses and absorption cross-section of silicon nanocrystals*. Journal of Luminescence, vol. 121, no. 2, pages 344–348, 2006. (Cité en page 58.)
- [Dao 2005] L. V. Dao, X. Wen, M. T. T. Do, P. Hannaford, E.-C. Cho, Y. H. Cho et Y. Huang. *Time-resolved and time-integrated photoluminescence analysis of state filling and quantum confinement of silicon quantum dots*. Journal of Applied Physics, vol. 97, no. 1, 2005. (Cité en pages 145 et 149.)
- [de Mello Donega 2011] C. de Mello Donega. *Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals*. Chem. Soc. Rev., vol. 40, 2011. (Cité en page 6.)
- [Degoli 2004] E. Degoli, G. Cantele, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, O. Bisi et S. Ossicini. *Ab initio structural and electronic properties of hydrogenated silicon nanoclusters in the ground and excited state*. Phys. Rev. B, vol. 69, 2004. (Cité en page 21.)
- [Delerue 1993] C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo. *Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon*. Phys. Rev. B, vol. 48, pages 11024–11036, 1993. (Cité en page 60.)
- [Delerue 2000] C. Delerue, M. Lannoo et G. Allan. *Excitonic and Quasiparticle Gaps in Si Nanocrystals*. Phys. Rev. Lett., vol. 84, pages 2457–2460, 2000. (Cité en pages 39 et 44.)
- [Delerue 2001] C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo. *Electron-phonon coupling and optical transitions for indirect-gap semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. B, vol. 64, 2001. (Cité en pages 49 et 60.)
- [Delerue 2003] C. Delerue, M. Lannoo et G. Allan. *Concept of dielectric constant for nanosized systems*. Phys. Rev. B, vol. 68, 2003. (Cité en page 38.)
- [Delerue 2004] C. Delerue et M. Lannoo. *Nanostructures : theory and modeling*. Nanoscience and technology. Springer, 2004. (Cité en pages 44, 50, 53 et 98.)
- [Delerue 2006] C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux et F. Huisken. *Multiexponential photoluminescence decay*

- in indirect-gap semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. B, vol. 73, 2006. (Cité en page 59.)
- [Delerue 2010] C. Delerue, G. Allan, J. J. H. Pijpers et M. Bonn. *Carrier multiplication in bulk and nanocrystalline semiconductors : Mechanism, efficiency, and interest for solar cells*. Phys. Rev. B, vol. 81, 2010. (Cité en page 59.)
- [Derrida 1983] B. Derrida. *Velocity and diffusion constant of a periodic one-dimensional hopping model*. Journal of Statistical Physics, vol. 31, pages 433–450, 1983. (Cité en page 134.)
- [Derrida 1984] B. Derrida, J. G. Zabolitzky, J. Vannimenus et D. Stauffer. *A transfer matrix program to calculate the conductivity of random resistor networks*. Journal of Statistical Physics, vol. 36, pages 31–42, 1984. (Cité en page 134.)
- [Djurabekova 2008] F. Djurabekova et K. Nordlund. *Atomistic simulation of the interface structure of Si nanocrystals embedded in amorphous silica*. Phys. Rev. B, vol. 77, 2008. (Cité en page 21.)
- [Dohnalova 2009] K. Dohnalova, K. Kusova et I. Pelant. *Time-resolved photoluminescence spectroscopy of the initial oxidation stage of small silicon nanocrystals*. Applied Physics Letters, vol. 94, no. 21, 2009. (Cité en page 59.)
- [Dresselhaus 1955] G. Dresselhaus, A. F. Kip et C. Kittel. *Cyclotron Resonance of Electrons and Holes in Silicon and Germanium Crystals*. Phys. Rev., vol. 98, pages 368–384, 1955. (Cité en page 28.)
- [Dunn 2009] K. Dunn, J. Derr, T. Johnston, M. Chaker et F. Rosei. *Multiexponential photoluminescence decay of blinking nanocrystal ensembles*. Phys. Rev. B, vol. 80, 2009. (Cité en page 60.)
- [Efros 1975] A. L. Efros et B. I. Shklovskii. *Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems*. Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 8, no. 4, 1975. (Cité en page 79.)
- [Efros 1982] A. Efros et A. L. Efros. *Interband absorption of light in a semiconductor sphere*. Fiz. Tekh. Poluprovodn., vol. 16, pages 1209–1214, 1982. (Cité en page 4.)
- [Efros 1992] Al. L. Efros. *Luminescence polarization of CdSe microcrystals*. Phys. Rev. B, vol. 46, pages 7448–7458, 1992. (Cité en page 31.)
- [Efros 1996] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris et M. Bawendi. *Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states*. Phys. Rev. B, vol. 54, pages 4843–4856, 1996. (Cité en page 32.)
- [Ekimov 1981] A. I. Ekimov et A. A. Onushchenko. *Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals*. Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, vol. 34, page 345, 1981. (Cité en page 4.)

- [Fishman 2010] G. Fishman. *Semi-conducteurs : les bases de la théorie k.p.* Ecole Polytechnique, 2010. (Cité en page 25.)
- [Franceschetti 2000] A. Franceschetti, A. Williamson et A. Zunger. *Addition Spectra of Quantum Dots : the Role of Dielectric Mismatch*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, no. 15, pages 3398–3401, 2000. (Cité en page 42.)
- [Franceschetti 2003] A. Franceschetti et S. T. Pantelides. *Excited-state relaxations and Franck-Condon shift in Si quantum dots*. Phys. Rev. B, vol. 68, 2003. (Cité en page 51.)
- [Frisvad 2011] J. R. Frisvad. *Importance sampling the Rayleigh phase function*. J. Opt. Soc. Am. A, vol. 28, no. 12, pages 2436–2441, 2011. (Cité en page 153.)
- [Fujii 1998] M. Fujii, O. Mamezaki, S. Hayashi et K. Yamamoto. *Current transport properties of SiO₂ films containing Ge nanocrystals*. Journal of Applied Physics, vol. 83, no. 3, pages 1507–1512, 1998. (Cité en page 127.)
- [Ghosh 2004] A. W. Ghosh, P. S. Damle, S. Datta et A. Nitzan. *Molecular Electronics : Theory and Device Prospects*. MRS Bulletin, vol. 29, pages 391–395, 2004. (Cité en page 71.)
- [Godefroo 2008] S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo et V. V. Moschchalkov. *Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals*. Nature Nanotechnology, vol. 3, pages 174–178, 2008. (Cité en pages 59 et 145.)
- [Gottlieb 2006] A. D Gottlieb et L. Wesoloski. *Bardeen's tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy : a technical guide to the traditional interpretation*. Nanotechnology, vol. 17, no. 8, 2006. (Cité en page 89.)
- [Grinbom 2010] G. A. Grinbom, M. Sarraf, C. Saguy, A. C. Bartnik, F. Wise et E. Lifshitz. *Density of states in a single PbSe/PbS core-shell quantum dot measured by scanning tunneling spectroscopy*. Phys. Rev. B, vol. 81, 2010. (Cité en page 40.)
- [Groves 2010] C. Groves, J. C. Blakesley et N. C. Greenham. *Effect of Charge Trapping on Geminate Recombination and Polymer Solar Cell Performance*. Nano Letters, vol. 10, no. 3, pages 1063–1069, 2010. (Cité en page 117.)
- [Grätzel 2003] M. Grätzel. *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews, vol. 4, no. 2, pages 145–153, 2003. (Cité en page 11.)
- [Henglein 1982] A. Henglein. *Photo-Degradation and Fluorescence of Colloidal-Cadmium Sulfide in Aqueous Solution*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, vol. 86, no. 4, pages 301–305, 1982. (Cité en page 4.)
- [Hernandez 2008] S. Hernandez, P. Pellegrino, A. Martinez, Y. Lebour, B. Garrido, R. Spano, M. Cazanelli, N. Dalbosso, L. Pavesi,

- E. Jordana et J. M. Fedeli. *Linear and nonlinear optical properties of Si nanocrystals in SiO₂ deposited by plasma-enhanced chemical-vapor deposition*. Journal of Applied Physics, vol. 103, no. 6, 2008. (Cité en page 52.)
- [Hillhouse 2009] H. W. Hillhouse et M. C. Beard. *Solar cells from colloidal nanocrystals : Fundamentals, materials, devices, and economics*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, vol. 14, no. 4, pages 245–259, 2009. (Cité en page 10.)
- [Holmes 2001] J. D. Holmes, K. J. Ziegler, R. C. Doty, L. E. Pell, K. P. Johnston et B. A. Korgel. *Highly Luminescent Silicon Nanocrystals with Discrete Optical Transitions*. Journal of the American Chemical Society, vol. 123, no. 16, pages 3743–3748, 2001. (Cité en page 6.)
- [Holstein 1959] T. Holstein. *Studies of polaron motion : Part II. The 'small' polaron*. Annals of Physics, vol. 8, no. 3, pages 343–389, 1959. (Cité en page 106.)
- [Houtepen 2008] A. J. Houtepen, D. Kockmann et D. Vanmaekelbergh. *Reappraisal of Variable-Range Hopping in Quantum-Dot Solids*. Nano Letters, vol. 8, no. 10, pages 3516–3520, 2008. (Cité en page 80.)
- [Huang 1950] K. Huang et A. Rhys. *Theory of Light Absorption and Non-Radiative Transitions in F-Centres*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, vol. 204, no. 1078, pages 406–423, 1950. (Cité en page 51.)
- [Hung 1950] C. S. Hung et J. R. Gliessman. *The Resistivity and Hall Effect of Germanium at Low Temperatures*. Phys. Rev., vol. 79, pages 726–727, 1950. (Cité en page 76.)
- [Hybertsen 1994] M. S. Hybertsen. *Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures*. Phys. Rev. Lett., vol. 72, pages 1514–1517, 1994. (Cité en pages 49, 52 et 54.)
- [Jdira 2008a] L. Jdira, K. Overgaag, J. Gerritsen, D. Vanmaekelbergh, P. Liljeroth et S. Speller. *Scanning Tunneling Spectroscopy on Arrays of CdSe Quantum Dots : Response of Wave Functions to Local Electric Fields*. Nano Letters, vol. 8, no. 11, pages 4014–4019, 2008. (Cité en page 35.)
- [Jdira 2008b] L. Jdira, K. Overgaag, R. Stiufuc, B. Grandidier, C. Delerue, S. Speller et D. Vanmaekelbergh. *Linewidth of resonances in scanning tunneling spectroscopy*. Phys. Rev. B, vol. 77, 2008. (Cité en pages 103, 138 et 165.)
- [Jiang 2006] C.-W. Jiang et M. A. Green. *Silicon quantum dot superlattices : Modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications*. Journal of Applied Physics, vol. 99, no. 11, 2006. (Cité en pages 69, 124 et 126.)
- [Jortner 1976] J. Jortner. *Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules*. The Journal of

- Chemical Physics, vol. 64, no. 12, pages 4860–4867, 1976. (Cité en page 106.)
- [Jortner 2005] J. Jortner, A. Nitzan et M. Ratner. *Foundations of Molecular Electronics – Charge Transport in Molecular Conduction Junctions*. In *Introducing Molecular Electronics*, volume 680 of *Lecture Notes in Physics*, pages 13–54. Springer Berlin / Heidelberg, 2005. (Cité en page 71.)
- [Kamat 2008] P. V. Kamat. *Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters*. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 48, pages 18737–18753, 2008. (Cité en page 10.)
- [Kane 2011] J. Kane, J. Ong et R. F. Sarraf. *Chemistry, physics, and engineering of electrically percolating arrays of nanoparticles : a mini review*. *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pages 16846–16858, 2011. (Cité en page 44.)
- [Kanemitsu 1997] Y. Kanemitsu, S. Okamoto, M. Otake et S. Oda. *Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals*. *Phys. Rev. B*, vol. 55, 1997. (Cité en page 59.)
- [Kang 2010] M. S. Kang, A. Sahu, D. J. Norris et C. D. Frisbie. *Size-Dependent Electrical Transport in CdSe Nanocrystal Thin Films*. *Nano Letters*, vol. 10, no. 9, pages 3727–3732, 2010. (Cité en page 124.)
- [Kang 2011] M. S. Kang, A. Sahu, D. J. Norris et C. D. Frisbie. *Size- and Temperature-Dependent Charge Transport in PbSe Nanocrystal Thin Films*. *Nano Letters*, vol. 11, no. 9, pages 3887–3892, 2011. (Cité en page 81.)
- [Kim 2011] J. Kim et D. Ahn. *Effect of indirect interband absorption in Ge/SiGe quantum wells*. *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 8, 2011. (Cité en pages 49 et 53.)
- [Kirkpatrick 1973] S. Kirkpatrick. *Percolation and Conduction*. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, pages 574–588, 1973. (Cité en pages 83 et 134.)
- [Kittel 1996] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 1996. (Cité en page 72.)
- [Klimov 2000] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler et M. G. Bawendi. *Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots*. *Science*, vol. 290, no. 5490, pages 314–317, 2000. (Cité en page 8.)
- [Ko 2011] D.-K. Ko et C. B. Murray. *Probing the Fermi Energy Level and the Density of States Distribution in PbTe Nanocrystal (Quantum Dot) Solids by Temperature-Dependent Thermopower Measurements*. *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pages 4810–4817, 2011. (Cité en page 140.)
- [Koole 2006] R. Koole, P. Liljeroth, C. de Mello Donegá, D. Vanmaekelbergh et A. Meijerink. *Electronic Coupling and Exciton Energy*

- Transfer in CdTe Quantum-Dot Molecules.* Journal of the American Chemical Society, vol. 128, no. 32, pages 10436–10441, 2006. (Cité en page 69.)
- [Koster 2010] L. J. A. Koster. *Charge carrier mobility in disordered organic blends for photovoltaics.* Phys. Rev. B, vol. 81, 2010. (Cité en page 116.)
- [Kovalev 1998] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff et F. Koch. *Breakdown of the k-Conservation Rule in Si Nanocrystals.* Phys. Rev. Lett., vol. 81, pages 2803–2806, 1998. (Cité en pages 49 et 59.)
- [Kramer 2011] I. J. Kramer et E. H. Sargent. *Colloidal Quantum Dot Photovoltaics : A Path Forward.* ACS Nano, vol. 5, no. 11, pages 8506–8514, 2011. (Cité en pages 3, 10 et 11.)
- [Krenner 2005] H. J. Krenner, M. Sabathil, E. C. Clark, A. Kress, D. Schuh, M. Bichler, G. Abstreiter et J. J. Finley. *Direct Observation of Controlled Coupling in an Individual Quantum Dot Molecule.* Phys. Rev. Lett., vol. 94, 2005. (Cité en page 69.)
- [Kulakci 2008] M. Kulakci, U. Serincan, R. Turan et T. G. Finstad. *The quantum confined Stark effect in silicon nanocrystals.* Nanotechnology, vol. 19, no. 45, 2008. (Cité en page 35.)
- [Kwiatkowski 2009] J. J. Kwiatkowski, J. M. Frost et J. Nelson. *The Effect of Morphology on Electron Field-Effect Mobility in Disordered C60 Thin Films.* Nano Letters, vol. 9, no. 3, pages 1085–1090, 2009. (Cité en page 117.)
- [Lampin 1998] E. Lampin, C. Delerue, M. Lannoo et G. Allan. *Frequency-dependent hopping conductivity between silicon nanocrystallites : Application to porous silicon.* Phys. Rev. B, vol. 58, pages 12044–12048, 1998. (Cité en page 102.)
- [Lannoo 1995] M. Lannoo, C. Delerue et G. Allan. *Screening in Semiconductor Nanocrystallites and Its Consequences for Porous Silicon.* Phys. Rev. Lett., vol. 74, pages 3415–3418, 1995. (Cité en pages 39, 41 et 44.)
- [Lee 2011] J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, J. Huang, D. S. Chung et D. V. Talapin. *Band-like transport, high electron mobility and high photoconductivity in all-inorganic nanocrystal arrays.* Nature Nanotechnology, vol. 6, pages 348–352, 2011. (Cité en page 69.)
- [Liljeroth 2006a] P. Liljeroth, L. Jdira, K. Overgaag, B. Grandidier, S. Speller et D. Vanmaekelbergh. *Can scanning tunnelling spectroscopy measure the density of states of semiconductor quantum dots ?* Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 8, pages 3845–3850, 2006. (Cité en page 45.)
- [Liljeroth 2006b] P. Liljeroth, K. Overgaag, A. Urbieto, B. Grandidier, S. G. Hickey et D. Vanmaekelbergh. *Variable Orbital Coupling in a Two-Dimensional Quantum-Dot Solid Probed on a*

- Local Scale*. Phys. Rev. Lett., vol. 97, 2006. (Cité en page 69.)
- [Liu 2010a] H. Liu, A. Pourret et P. Guyot-Sionnest. *Mott and Efros-Shklovskii Variable Range Hopping in CdSe Quantum Dots Films*. ACS Nano, vol. 4, no. 9, pages 5211–5216, 2010. (Cité en pages 81 et 82.)
- [Liu 2010b] Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H. W. Hillhouse et M. Law. *Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids*. Nano Letters, vol. 10, no. 5, pages 1960–1969, 2010. (Cité en pages 39, 124 et 126.)
- [Lockwood 2009] R. Lockwood et A. Meldrum. *Luminescence simulations of ensembles of silicon nanocrystals*. physica status solidi (a), vol. 206, no. 5, pages 965–968, 2009. (Cité en page 117.)
- [Loss 1998] D. Loss et D. P. DiVincenzo. *Quantum computation with quantum dots*. Phys. Rev. A, vol. 57, pages 120–126, 1998. (Cité en page 8.)
- [Luppi 2005] M. Luppi et S. Ossicini. *Ab initio study on oxidized silicon clusters and silicon nanocrystals embedded in SiO₂ : Beyond the quantum confinement effect*. Phys. Rev. B, vol. 71, 2005. (Cité en page 21.)
- [Luttinger 1956] J. M. Luttinger. *Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors : General Theory*. Phys. Rev., vol. 102, pages 1030–1041, 1956. (Cité en page 28.)
- [Mahdouani 2009] M. Mahdouani, R. Bourguiga, S. Jaziri, S. Gardelis et A.G. Nassiopoulou. *Investigation of Auger recombination in Ge and Si nanocrystals embedded in SiO₂ matrix*. Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures, vol. 42, no. 1, pages 57–62, 2009. (Cité en page 60.)
- [Marcus 1956] R. A. Marcus. *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I*. Journal of Chemical Physics, vol. 24, pages 966–978, 1956. (Cité en page 104.)
- [Martinie 2009] S. Martinie. *Mod elisation du transport quasi-balistique pour la simulation de circuits   base de nano-transistor multigrilles*. Th ese de l’Université Aix-Marseille I, 2009. (Cité en page 66.)
- [Matin 2008] J. Matin, F. Cichos, F. Huisken et C. von Borzyskowski. *Electron-Phonon Coupling and Localization of Excitons in Single Silicon Nanocrystals*. Nano Letters, vol. 8, no. 2, pages 656–660, 2008. (Cité en page 59.)
- [Matsumoto 1998] M. Matsumoto et T. Nishimura. *Mersenne twister : a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator*. ACM Trans. Model. Comput. Simul., vol. 8, no. 1, pages 3–30, 1998. (Cité en page 118.)
- [Medvedev 2004] E. S. Medvedev et A.A. Stuchebrukhov. *Breakdown of the Born–Oppenheimer–Condon–Marcus*

- approximation in long distance electron transfer.* Chemical Physics, vol. 296, no. 2–3, pages 181–192, 2004. (Cité en page 140.)
- [Meldrum 2009] A. Meldrum, R. Lockwood, V. A. Belyakov et V. A. Burdov. *Computational simulations for ensembles of luminescent silicon nanocrystals : Implications for optical gain and stimulated emission.* Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures, vol. 41, no. 6, pages 955–958, 2009. (Cité en page 117.)
- [Meng 2011] L. Meng, D. Wang, Q. Li, Y. Yi, J.-L. Bredas et Z. Shuai. *An improved dynamic Monte Carlo model coupled with Poisson equation to simulate the performance of organic photovoltaic devices.* The Journal of Chemical Physics, vol. 134, no. 12, 2011. (Cité en page 108.)
- [Mentzel 2008] T. S. Mentzel, V. J. Porter, S. Geyer, K. MacLean, M. G. Bawendi et M. A. Kastner. *Charge transport in PbSe nanocrystal arrays.* Phys. Rev. B, vol. 77, 2008. (Cité en page 127.)
- [Merrill 1999] W. M. Merrill, R. E. Diaz, M. M. LoRe, M. C. Squires et N. G. Alexopoulos. *Effective medium theories for artificial materials composed of multiple sizes of spherical inclusions in a host continuum.* IEEE Transactions on Antennas and Propagation, vol. 47, no. 1, pages 142–148, 1999. (Cité en page 38.)
- [Meyers 2009] R. A. Meyers. Encyclopedia of complexity and systems science, volume 1/10 of *Springer Reference Series.* Springer, 2009. (Cité en pages 83 et 84.)
- [Middleton 1993] A. A. Middleton et N. S. Wingreen. *Collective transport in arrays of small metallic dots.* Phys. Rev. Lett., vol. 71, pages 3198–3201, 1993. (Cité en page 44.)
- [Miller 1960] A. Miller et E. Abrahams. *Impurity Conduction at Low Concentrations.* Phys. Rev., vol. 120, pages 745–755, 1960. (Cité en pages 76 et 78.)
- [Mirabella 2009] S. Mirabella, R. Agosta, G. Franzò, I. Crupi, M. Miritello, R. Lo Savio, M. A. Di Stefano, S. Di Marco, F. Simone et A. Terrasi. *Light absorption in silicon quantum dots embedded in silica.* Journal of Applied Physics, vol. 106, no. 10, 2009. (Cité en page 52.)
- [Moskalenko 2007] A. S. Moskalenko, J. Berakdar, A. A. Prokofiev et I. N. Yassievich. *Single-particle states in spherical Si/SiO₂ quantum dots.* Phys. Rev. B, vol. 76, 2007. (Cité en pages 28, 30, 32, 33, 49, 54, 60 et 149.)
- [Mott 1956] N. F. Mott. *On the Transition to Metallic Conduction in Semiconductors.* Canadian Journal of Physics, vol. 34, no. 12A, pages 1356–1368, 1956. (Cité en pages 76 et 78.)
- [Mott 1969] N. F. Mott. *Conduction in non-crystalline materials.* Philosophical Magazine, vol. 19, no. 160, pages 835–852, 1969. (Cité en pages 77 et 78.)
- [Murray 1993] C. B. Murray, D. J. Norris et M. G. Bawendi. *Synthe-*

- sis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites.* Journal of the American Chemical Society, vol. 115, no. 19, pages 8706–8715, 1993. (Cité en page 5.)
- [Murray 1995] C. B. Murray, C. R. Kagan et M. G. Bawendi. *Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices.* Science, vol. 270, pages 1335–1338, 1995. (Cité en page 5.)
- [Murthy 2004] K. Murthy. Monte carlo methods in statistical physics. Universities Press, India, 2004. (Cité en page 118.)
- [Nair 2011] G. Nair, L.-Y. Chang, S. M. Geyer et M. G. Bawendi. *Perspective on the Prospects of a Carrier Multiplication Nanocrystal Solar Cell.* Nano Letters, vol. 11, no. 5, pages 2145–2151, 2011. (Cité en page 59.)
- [Negro 2003] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi, S. Ossicini, D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo et F. Iacona. *Dynamics of stimulated emission in silicon nanocrystals.* Applied Physics Letters, vol. 82, no. 26, pages 4636–4638, 2003. (Cité en page 48.)
- [Nehari 2008] K. Nehari, M. Lannoo, F. Michelini, N. Cavassilas, M. Bescond et J. L. Autran. *Improved effective mass theory for silicon nanostructures.* Applied Physics Letters, vol. 93, no. 9, 2008. (Cité en page 36.)
- [Nelson 2009] J. Nelson, J. J. Kwikowski, J. Kirkpatrick et J. M. Frost. *Modeling Charge Transport in Organic Photovoltaic Materials.* Accounts of Chemical Research, vol. 42, no. 11, pages 1768–1778, 2009. (Cité en page 141.)
- [Nenashev 2010] A. V. Nenashev, F. Jansson, S. D. Baranovskii, R. Österbacka, A. V. Dvurechenskii et F. Gebhard. *Effect of electric field on diffusion in disordered materials. I. One-dimensional hopping transport.* Phys. Rev. B, vol. 81, 2010. (Cité en page 134.)
- [Niquet 2000] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo. *Method for tight-binding parametrization : Application to silicon nanostructures.* Phys. Rev. B, vol. 62, pages 5109–5116, 2000. (Cité en page 22.)
- [Niquet 2001] Y.M. Niquet. Etude des propriétés de transport de nanostructures de semiconducteurs. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille - Lille I, 2001. (Cité en page 45.)
- [Niquet 2002] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo. *Interpretation and theory of tunneling experiments on single nanostructures.* Phys. Rev. B, vol. 65, 2002. (Cité en page 45.)
- [Niu 1995] C. Niu, L.-J. Liu et T.-H. Lin. *Coherent transport through a coupled-quantum-dot system with strong intradot interaction.* Phys. Rev. B, vol. 51, pages 5130–5137, 1995. (Cité en page 71.)
- [Nonnenmacher 1991] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle et H. K.

- Wickramasinghe. *Kelvin probe force microscopy*. Applied Physics Letters, vol. 58, no. 25, pages 2921–2923, 1991. (Cité en page 146.)
- [Novikov 1998] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris et A. V. Vannikov. *Essential Role of Correlations in Governing Charge Transport in Disordered Organic Materials*. Phys. Rev. Lett., vol. 81, pages 4472–4475, 1998. (Cité en pages 117 et 124.)
- [Nozik 2010] A. J. Nozik. *Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels*. Nano Letters, vol. 10, no. 8, pages 2735–2741, 2010. (Cité en page 10.)
- [Nozik 2012] A. J. Nozik. *Next Generation Photovoltaics Based on Multiple Exciton Generation in Quantum Dot Solar Cells*. volume 165 of *Springer Series in Optical Sciences*, pages 191–207. Springer, 2012. (Cité en page 1.)
- [Olivier 2006] Y. Olivier, V. Lemaure, J. L. Brédas et J. Cornil. *Charge Hopping in Organic Semiconductors : Influence of Molecular Parameters on Macroscopic Mobilities in Model One-Dimensional Stacks*. The Journal of Physical Chemistry A, vol. 110, no. 19, pages 6356–6364, 2006. (Cité en page 117.)
- [Ortmann 2009] F. Ortmann. Charge transport in organic crystals. Friedrich-Schiller-Universität - Jena, 2009. (Cité en page 73.)
- [Parr 1994] R. G. Parr et W. Yang. Density-functional theory of atoms and molecules. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1994. (Cité en page 20.)
- [Pasveer 2005] W. F. Pasveer, J. Cottar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw et M. A. J. Michels. *Unified Description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers*. Phys. Rev. Lett., vol. 94, 2005. (Cité en page 132.)
- [Pereira 2011] R. N. Pereira, D. J. Rowe, R. J. Anthony et U. Kortshagen. *Oxidation of freestanding silicon nanocrystals probed with electron spin resonance of interfacial dangling bonds*. Phys. Rev. B, vol. 83, 2011. (Cité en page 59.)
- [Pimparkar 2009] N. Pimparkar, Q. Cao, J. Rogers et M. Alam. *Theory and practice of "Striping" for improved ON/OFF Ratio in carbon nanonet thin film transistors*. Nano Research, vol. 2, pages 167–175, 2009. (Cité en page 84.)
- [Poddubny 2010] A. N. Poddubny, A. A. Prokofiev et I. N. Yassievich. *Optical transitions and energy relaxation of hot carriers in Si nanocrystals*. Applied Physics Letters, vol. 97, no. 23, 2010. (Cité en page 52.)
- [Pollak 1972] M. Pollak. *A percolation treatment of dc hopping conduction*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 11, no. 1, pages 1 – 24, 1972. (Cité en page 77.)
- [Pollak 1976] M. Pollak et I. Riess. *A percolation treatment of high-field*

- hopping transport*. Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 9, no. 12, page 2339, 1976. (Cité en page 78.)
- [Porter 2006] V. J. Porter, T. Mentzel, S. Charpentier, M. A. Kastner et M. G. Bawendi. *Temperature-, gate-, and photoinduced conductance of close-packed CdTe nanocrystal films*. Phys. Rev. B, vol. 73, 2006. (Cité en page 127.)
- [Pottier 2007] N. Pottier. Physique statistique hors d'équilibre : processus irr versibles linéaires. Savoirs actuels. Série Physique. EDP Sciences, 2007. (Cité en page 116.)
- [Prahl 1989] S. A. Prahl, M. Keijzer, S. L. Jacques et A. J. Welch. *A Monte Carlo model of light propagation in tissue*. In SPIE Proceedings of Dosimetry of Laser Radiation in Medicine and Biology, pages 102–111. Press, 1989. (Cité en page 151.)
- [Prokofiev 2009] A. Prokofiev, A. Moskalenko, I. Yassievich, W. de Boer, D. Timmerman, H. Zhang, W. Buma et T. Gregorkiewicz. *Direct bandgap optical transitions in Si nanocrystals*. JETP Letters, vol. 90, pages 758–762, 2009. (Cité en page 35.)
- [Puzder 2003] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman et G. Galli. *Computational Studies of the Optical Emission of Silicon Nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society, vol. 125, no. 9, pages 2786–2791, 2003. (Cité en page 51.)
- [Quinn 2005] A. J. Quinn, P. Beecher, D. Iacopino, L. Floyd, G. De Marzi, E. V. Shevchenko, H. Weller et G. Redmond. *Manipulating the Charging Energy of Nanocrystal Arrays*. Small, vol. 1, no. 6, pages 613–618, 2005. (Cité en page 39.)
- [Ramos 2005] L. E. Ramos, H.-Ch. Weissker, J. Furthm ller et F. Bechstedt. *Optical properties of Si and Ge nanocrystals : Parameter-free calculations*. physica status solidi (b), vol. 242, no. 15, pages 3053–3063, 2005. (Cité en page 21.)
- [Rana 1998] F. Rana, S. Tiwari et J. J. Welser. *Kinetic modelling of electron tunneling processes in quantum dots coupled to field-effect transistors*. Superlattices and Microstructures, vol. 23, no. 3/4, pages 757–770, 1998. (Cité en pages 89 et 116.)
- [Reiss 2009] P. Reiss, M. Proti re et L. Li. *Core/Shell Semiconductor Nanocrystals*. Small, vol. 5, no. 2, pages 154–168, 2009. (Cité en page 6.)
- [Remacle 2001] F. Remacle et R. D. Levine. *Quantum Dots as Chemical Building Blocks : Elementary Theoretical Considerations*. ChemPhysChem, vol. 2, no. 1, pages 20–36, 2001. (Cité en pages 70, 71, 72 et 73.)
- [R hle 2011] V. R hle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Vehoff, J. Kirkpatrick, B. Baumeier et D. Andrienko. *Microscopic Simulations of Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors*. Journal of Chemical Theory

- and Computation, vol. 7, no. 10, pages 3335–3345, 2011. (Cité en pages 116 et 124.)
- [Robel 2009] I. Robel, R. Gresback, U. Kortshagen, R. D. Schaller et V. I. Klimov. *Universal Size-Dependent Trend in Auger Recombination in Direct-Gap and Indirect-Gap Semiconductor Nanocrystals*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, 2009. (Cité en page 60.)
- [Romanyuk 2010] A. Romanyuk, V. Melnik, Y. Olikh, J. Biskupek, U. Kaiser, M. Feneberg, K. Thonke et P. Oelhafen. *Light emission from nanocrystalline silicon clusters embedded in silicon dioxide : Role of the suboxide states*. *Journal of Luminescence*, vol. 130, no. 1, pages 87–91, 2010. (Cité en page 59.)
- [Romero 2005] H. E. Romero et M. Drndic. *Coulomb Blockade and Hopping Conduction in PbSe Quantum Dots*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, 2005. (Cité en page 127.)
- [Ron 1984] A. Ron et D. J. DiMaria. *Theory of the current-field relation in silicon-rich silicon dioxide*. *Phys. Rev. B*, vol. 30, pages 807–812, 1984. (Cité en page 83.)
- [Rosenbaum 1991] R. Rosenbaum. *Crossover from Mott to Efros-Shklovskii variable-range-hopping conductivity in In_xO_y films*. *Phys. Rev. B*, vol. 44, pages 3599–3603, 1991. (Cité en page 80.)
- [Sahimi 1994] M. Sahimi. *Applications of percolation theory*. Taylor & Francis, 1994. (Cité en page 84.)
- [Salata 2004] O. V. Salata. *Applications of nanoparticles in biology and medicine*. *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 2, no. 1, 2004. (Cité en page 8.)
- [Sargent 2012] E. H. Sargent. *Colloidal quantum dot solar cells*. *Nature Photonics*, vol. 6, no. 3, pages 133–135, 2012. (Cité en page 7.)
- [Sée 2003] J. Sée. *Théorie du blocage de coulomb appliquée aux nanostructures semi-conductrices*. Thèse de l'Université Paris Sud - Paris XI, 2003. (Cité en page 94.)
- [Sée 2006] J. Sée, P. Dollfus et S. Galdin. *Theoretical investigation of negative differential conductance regime of silicon nanocrystal single-electron devices*. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 53, no. 5, pages 1268–1273, 2006. (Cité en pages 35, 38, 89, 95 et 129.)
- [Sercel 1990] P. C. Sercel et K. J. Vahala. *Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation*. *Phys. Rev. B*, vol. 42, pages 3690–3710, 1990. (Cité en pages 28 et 31.)
- [Shklovskii 1984] B. I. Shklovskii et A. L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer series in solid-state sciences. Springer-Verlag, 1984. (Cité en page 79.)
- [Shockley 1961] W. Shockley et H. J. Queisser. *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pages 510–519, 1961. (Cité en page 9.)

- [Sickafus 2007] K. E. Sickafus, E. A. Kotomin et B. P. Uberuaga. Radiation effects in solids. NATO science series. Series II, Mathematics, physics and chemistry. Springer, 2007. (Cité en page 116.)
- [Simánek 1981] E. Simánek. *The temperature dependence of the electrical resistivity of granular metals*. Solid State Communications, vol. 40, no. 11, pages 1021–1023, 1981. (Cité en page 80.)
- [Skuja 2005] L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono et K. Kajihara. *Defects in oxide glasses*. physica status solidi (c), vol. 2, no. 1, pages 15–24, 2005. (Cité en page 60.)
- [Slater 1954] J. C. Slater et G. F. Koster. *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*. Phys. Rev., vol. 94, pages 1498–1524, 1954. (Cité en page 21.)
- [Spinicelli 2009] P. Spinicelli, B. Mahler, S. Buil, X. Quélin, B. Dubertret et J.-P. Hermier. *Non-Blinking Semiconductor Colloidal Quantum Dots for Biology, Optoelectronics and Quantum Optics*. ChemPhysChem, vol. 10, no. 6, pages 879–882, 2009. (Cité en page 60.)
- [Sprekeler 2004] H. Sprekeler, G. Kießlich, A. Wacker et E. Schöll. *Coulomb effects in tunneling through a quantum dot stack*. Phys. Rev. B, vol. 69, 2004. (Cité en page 116.)
- [Stangl 2004] J. Stangl, V. Holy et G. Bauer. *Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures*. Rev. Mod. Phys., vol. 76, pages 725–783, 2004. (Cité en page 5.)
- [Stefani 2009] F. D. Stefani, J. P. Hooenboom et E. Barkai. *Beyond quantum jumps : Blinking nanoscale light emitters*. Physics Today, vol. 62, no. 2, pages 34–39, 2009. (Cité en page 60.)
- [Strelniker 2005] Y. M. Strelniker, S. Havlin, R. Berkovits et A. Frydman. *Resistance distribution in the hopping percolation model*. Phys. Rev. E, vol. 72, 2005. (Cité en pages 84 et 134.)
- [Sun 2009] Z. Sun, I. Swart, C. Delerue, D. Vanmaekelbergh et P. Liljeroth. *Orbital and Charge-Resolved Polaron States in CdSe Dots and Rods Probed by Scanning Tunneling Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., vol. 102, 2009. (Cité en page 103.)
- [Surana 2012] K. Surana, H. Lepage, J. M. Lebrun, B. Doisneau, D. Bellet, L. Vandroux, G. Le Carval, M. Baudrit, P. Thony et P. Mur. *Film-thickness-dependent conduction in ordered Si quantum dot arrays*. Nanotechnology, vol. 23, no. 10, 2012. (Cité en page 145.)
- [Swart 2010] I. Swart, Z. Sun, D. Vanmaekelbergh et P. Liljeroth. *Hole-Induced Electron Transport through Core-Shell Quantum Dots : A Direct Measurement of the Electron-Hole Interaction*. Nano Letters, vol. 10, no. 5, pages 1931–1935, 2010. (Cité en page 44.)
- [Sychugov 2005a] I. Sychugov, R. Juhasz, A. Galeckas, J. Valenta et

- J. Linnros. *Single dot optical spectroscopy of silicon nanocrystals : low temperature measurements*. Optical Materials, vol. 27, no. 5, pages 973–976, 2005. (Cité en page 50.)
- [Sychugov 2005b] I. Sychugov, R. Juhasz, J. Valenta et J. Linnros. *Narrow Luminescence Linewidth of a Silicon Quantum Dot*. Phys. Rev. Lett., vol. 94, 2005. (Cité en pages 50 et 60.)
- [Sykora 2008] M. Sykora, L. Mangolini, R. D. Schaller, U. Kortshagen, D. Jurbergs et V. I. Klimov. *Size-Dependent Intrinsic Radiative Decay Rates of Silicon Nanocrystals at Large Confinement Energies*. Phys. Rev. Lett., vol. 100, 2008. (Cité en page 59.)
- [Sze 2007] S. M. Sze et K. K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, 2007. (Cité en page 66.)
- [Takagahara 1996] T. Takagahara. *Electron-phonon interactions in semiconductor nanocrystals*. Journal of Luminescence, vol. 70, pages 129–143, 1996. (Cité en page 51.)
- [Takahara 2008] M. Takihara, T. Takahashi et T. Ujihara. *Minority carrier lifetime in polycrystalline silicon solar cells studied by photoassisted Kelvin probe force microscopy*. Applied Physics Letters, vol. 93, no. 2, 2008. (Cité en page 145.)
- [Talapin 2010] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko et E. V. Shevchenko. *Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications*. Chemical Reviews, vol. 110, no. 1, pages 389–458, 2010. (Cité en pages 5 et 7.)
- [Timmerman 2011] D. Timmerman, J. Valenta, K. Dohnalová, W. D. A. M. de Boer et T. Gregorkiewicz. *Step-like enhancement of luminescence quantum yield of silicon nanocrystals*. Nature Nanotechnology, vol. 6, pages 710–713, 2011. (Cité en page 59.)
- [Tisdale 2011] W. A. Tisdale et X.-Y. Zhu. *Artificial atoms on semiconductor surfaces*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 108, no. 3, pages 965–970, 2011. (Cité en page 96.)
- [Trani 2007] F. Trani, D. Ninno et G. Iadonisi. *Role of local fields in the optical properties of silicon nanocrystals using the tight binding approach*. Phys. Rev. B, vol. 75, 2007. (Cité en page 52.)
- [Tvrđy 2011] K. Tvrđy, P. A. Frantsuzov et P. V. Kamat. *Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles*. Proceedings of the National Academy of Science, vol. 108, pages 29–34, 2011. (Cité en page 96.)
- [Šuvakov 2010] M. Šuvakov et B. Tadić. *Modeling collective charge transport in nanoparticle assemblies*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 22, no. 16, 2010. (Cité en page 44.)
- [Valenta 2002] J. Valenta, R. Juhasz et J. Linnros. *Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots*. Applied

- Physics Letters, vol. 80, no. 6, pages 1070–1072, 2002. (Cité en page 59.)
- [Valentin 2008a] A. Valentin. Modélisation de l’effet tunnel   un électron dans les dispositifs   nanocristaux semiconducteurs : effet tunnel   un électron assisté par phonon. Thèse de l’Université Paris Sud - Paris XI, 2008. (Cité en pages 75 et 161.)
- [Valentin 2008b] A. Valentin, J. S e, S. Galdin-Retailleau et P. Dollfus. *Study of phonon modes in silicon nanocrystals using the adiabatic bond charge model*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 20, no. 14, 2008. (Cité en pages 54, 161 et 162.)
- [Valentin 2009] A. Valentin, S. Galdin-Retailleau et P. Dollfus. *Phonon effect on single-electron transport in two-dot semiconductor devices*. Journal of Applied Physics, vol. 106, no. 4, 2009. (Cité en pages 96 et 117.)
- [van de Lagemaat 2005] J. van de Lagemaat. *Einstein relation for electron diffusion on arrays of weakly coupled quantum dots*. Phys. Rev. B, vol. 72, 2005. (Cité en pages 91, 117 et 137.)
- [van der Holst 2009] J. J. M. van der Holst, M. A. Uijttewaal, B. Ramachandhran, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, G. A. de Wijs et R. A. de Groot. *Modeling and analysis of the three-dimensional current density in sandwich-type single-carrier devices of disordered organic semiconductors*. Phys. Rev. B, vol. 79, 2009. (Cité en page 116.)
- [van der Holst 2011] J. J. M. van der Holst, F. W. A. van Oost, R. Coehoorn et P. A. Bobbert. *Monte Carlo study of charge transport in organic sandwich-type single-carrier devices : Effects of Coulomb interactions*. Phys. Rev. B, vol. 83, 2011. (Cité en page 117.)
- [van der Wiel 2002] W. G. van der Wiel, S. De Franceschi, J. M. Elzerman, T. Fujisawa, S. Tarucha et L. P. Kouwenhoven. *Electron transport through double quantum dots*. Rev. Mod. Phys., vol. 75, pages 1–22, 2002. (Cité en page 44.)
- [Vanmaekelbergh 2005] D. Vanmaekelbergh et P. Liljeroth. *Electron-conducting quantum dot solids : novel materials based on colloidal semiconductor nanocrystals*. Chem. Soc. Rev., vol. 34, pages 299–312, 2005. (Cité en pages 69 et 71.)
- [Vanmaekelbergh 2011] D. Vanmaekelbergh. *Self-assembly of colloidal nanocrystals as route to novel classes of nanostructured materials*. Nano Today, vol. 6, no. 4, pages 419–437, 2011. (Cité en page 5.)
- [Vasiliev 2001] I. Vasiliev, S.  g t et J. R. Chelikowsky. *Ab Initio Absorption Spectra and Optical Gaps in Nanocrystalline Silicon*. Phys. Rev. Lett., vol. 86, pages 1813–1816, 2001. (Cité en page 21.)
- [Vogl 2010] P. Vogl et T. Kubis. *The non-equilibrium Green’s function method : an introduction*. Journal of Computational Electro-

- tics, vol. 9, pages 237–242, 2010. (Cité en page 71.)
- [Vukmirovic 2007] N. Vukmirovic, Z. Ikonic, D. Indjin et P. Harrison. *Quantum transport in semiconductor quantum dot superlattices : Electron-phonon resonances and polaron effects*. Phys. Rev. B, vol. 76, 2007. (Cité en page 71.)
- [Wadia 2009] C. Wadia, A. P. Alivisatos et D. M. Kammen. *Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment*. Environmental Science and Technology, vol. 43, no. 6, pages 2072–2077, 2009. (Cité en page 3.)
- [Wang 1994a] L.-W. Wang et A. Zunger. *Dielectric Constants of Silicon Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett., vol. 73, pages 1039–1042, 1994. (Cité en page 38.)
- [Wang 1994b] L.-W. Wang et A. Zunger. *Electronic Structure Pseudopotential Calculations of Large (.apprx.1000 Atoms) Si Quantum Dots*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 98, no. 8, pages 2158–2165, 1994. (Cité en page 21.)
- [Wang 1995] L.-W. Wang et A. Zunger. *Local-density-derived semiempirical pseudopotentials*. Phys. Rev. B, vol. 51, pages 17398–17416, 1995. (Cité en page 21.)
- [Wang 2005] X. X. Wang, J. G. Zhang, L. Ding, B. W. Cheng, W. K. Ge, J. Z. Yu et Q. M. Wang. *Origin and evolution of photoluminescence from Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix*. Phys. Rev. B, vol. 72, 2005. (Cité en page 59.)
- [Wang 2008] R. Y. Wang, J. P. Feser, J.-S. Lee, D. V. Talapin, R. Segalman et A. Majumdar. *Enhanced Thermopower in PbSe Nanocrystal Quantum Dot Superlattices*. Nano Letters, vol. 8, no. 8, pages 2283–2288, 2008. (Cité en page 140.)
- [Wang 2009] X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros et T. D. Krauss. *Non-blinking semiconductor nanocrystals*. Nature, vol. 459, pages 686–689, 2009. (Cité en page 60.)
- [Wasshuber 2001] C. Wasshuber. *Computational single-electronics*. Computational Microelectronics. Springer, 2001. (Cité en page 96.)
- [Watkins 2005] P. K. Watkins, A. B. Walker et G. L. B. Verschoor. *Dynamical Monte Carlo Modeling of Organic Solar Cells : The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology*. Nano Letters, vol. 5, no. 9, pages 1814–1818, 2005. (Cité en page 117.)
- [Webman 1975] I. Webman, J. Jortner et M. H. Cohen. *Numerical simulation of electrical conductivity in microscopically inhomogeneous materials*. Phys. Rev. B, vol. 11, pages 2885–2892, 1975. (Cité en page 134.)
- [Weiss 2008] E. A. Weiss, R. C. Chiechi, S. M. Geyer, V. J. Porter, D. C. Bell, M. G. Bawendi et G. M. Whitesides. *Size-Dependent Charge Collection in*

- Junctions Containing Single-Size and Multi-Size Arrays of Colloidal CdSe Quantum Dots.* Journal of the American Chemical Society, vol. 130, no. 1, pages 74–82, 2008. (Cité en page 132.)
- [Williams 2009] K. J. Williams, W. A. Tisdale, K. S. Leschkies, G. Haugstad, D. J. Norris, E. S. Aydil et X.-Y. Zhu. *Strong Electronic Coupling in Two-Dimensional Assemblies of Colloidal PbSe Quantum Dots.* ACS Nano, vol. 3, no. 6, pages 1532–1538, 2009. (Cité en page 69.)
- [Wolkin 1999] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan et C. Delerue. *Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots : The Role of Oxygen.* Phys. Rev. Lett., vol. 82, pages 197–200, 1999. (Cité en page 59.)
- [Yildiz 2009] A. Yildiz, N. Serin, T. Serin et M. Kasap. *Crossover from Nearest-Neighbor Hopping Conduction to Efros–Shklovskii Variable-Range Hopping Conduction in Hydrogenated Amorphous Silicon Films.* Japanese Journal of Applied Physics, vol. 48, no. 11, 2009. (Cité en page 80.)
- [Yu 2004] D. Yu, C. Wang, B. L. Wehrenberg et P. Guyot-Sionnest. *Variable Range Hopping Conduction in Semiconductor Nanocrystal Solids.* Phys. Rev. Lett., vol. 92, 2004. (Cité en pages 81 et 127.)
- [Yu 2010] P. Y. Yu et M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors : Physics and materials properties.* Graduate Texts in Physics. Springer, 2010. (Cité en pages 24, 25, 33 et 161.)
- [Zacharias 2002] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt et J. Blasing. *Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals : A SiO/SiO₂ superlattice approach.* Applied Physics Letters, vol. 80, no. 4, pages 661–663, 2002. (Cité en page 5.)
- [Zhang 2004] J. Zhang et B. I. Shklovskii. *Density of states and conductivity of a granular metal or an array of quantum dots.* Phys. Rev. B, vol. 70, 2004. (Cité en page 79.)
- [Zhou 2003] Z. Zhou, R. A. Friesner et L. E. Brus. *Electronic Structure of 1 to 2 nm Diameter Silicon Core/Shell Nanocrystals : Surface Chemistry, Optical Spectra, Charge Transfer, and Doping.* Journal of the American Chemical Society, vol. 125, no. 50, pages 15599–15607, 2003. (Cité en page 21.)
- [Zhou 2008] X. Zhou, K. Usami, M. A. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta et S. Oda. *Influence of nanocrystal size on the transport properties of Si nanocrystals.* Journal of Applied Physics, vol. 104, no. 2, 2008. (Cité en page 127.)
- [Zimina 2006] A. Zimina, S. Eisebitt, W. Eberhardt, J. Heitmann et M. Zacharias. *Electronic structure and chemical environment of silicon nanoclusters embedded in a silicon dioxide matrix.* Applied

Physics Letters, vol. 88, no. 16,
2006. (Cité en page 59.)

Publications et communications de l'auteur

Revue avec comité de lecture

- K. Surana, H. Lepage, J. M. Lebrun, B. Doisneau, D. Bellet, L. Vandroux, G. Le Carval, M. Baudrit, P. Thony et P. Mur. *Film-thickness dependent conduction in ordered Si quantum dot arrays*. Nanotechnology, vol. 23, no. 10, 2012.
- H. Lepage, A. Kaminski-Cachopo, A. Poncet et G. Le Carval. *Simulation of Electronic Transport in Silicon Nanocrystal Solids*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 116, pages 10873-10880, 2012.
- Ł. Borowik, H. Lepage, N. Chevalier, D. Mariolle, O. Renault. *Measuring life time of carrier in third generation solar cell by KFM and XPS*. A soumettre.

Conférences internationales avec actes

- K. Surana, H. Lepage, D. Bellet, G. Le Carval, M. Baudrit, P. Thony et P. Mur. *Towards silicon nanocrystals based solar cells : Morphological properties and conduction phenomena*. 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010.
- H. Lepage, A. Kaminski-Cachopo et G. Le Carval. *Methodology for Simulation of Electronic Transport in Nano-Crystal Solids*. SISPAD, Denver, USA, 5-7 septembre 2012.

Résumé : Les propriétés physico-chimiques d'un nanocristal semi-conducteur sphérique, intermédiaires entre la molécule et le solide, dépendent de sa taille. Empilés ou dispersés, ces nanocristaux sont les briques architecturales de nouveaux matériaux fonctionnels aux propriétés ajustables, en particulier pour l'optoélectronique.

Cette thèse s'inscrit dans le développement de ces nouveaux matériaux et présente avant tout une méthodologie pour la simulation du transport électronique dans un solide à nanocristaux en régime de faible couplage électronique appliquée à des nanocristaux de silicium dans une matrice de SiO_2 pour les applications photovoltaïques.

La cinétique du déplacement des porteurs est liée au taux de transfert tunnel (hopping) entre nanocristaux. Ces taux sont calculés dans le cadre de la théorie de Marcus et prennent en compte l'interaction électron-phonon dont l'effet du champ de polarisation dans la matrice ainsi que les interactions électrostatiques à courte et longue portée. Le calcul des états électroniques (électrons et trous) en théorie k.p associé à l'utilisation de la formule de Bardeen donne au code la capacité, par rapport à la littérature, de fournir des résultats (mobilité ou courant) en valeur absolue. Les résultats de mobilité ainsi obtenus pour des empilements cubiques idéaux viennent contredire les résultats de la littérature et incitent à considérer d'autres matériaux notamment en ce qui concerne la matrice pour obtenir de meilleures performances. En outre, les résultats de simulation de dispositifs montrent l'impact considérable des électrodes sur les caractéristiques courant-tension. Aussi, un nouvel algorithme Monte-Carlo Cinétique accéléré a été adapté afin de pouvoir reproduire le désordre inhérent à la méthode de fabrication tout en maintenant un temps de simulation raisonnable. Ainsi l'impact du désordre en taille se révèle faible à température ambiante tandis que les chemins de percolation occultent la contribution des autres chemins de conduction. Des résultats de caractérisation comparés aux simulations tendent par ailleurs à indiquer que ces chemins peuvent concentrer les porteurs et exhiber un phénomène de blocage de coulomb.

Enfin, la section efficace d'absorption est calculée théoriquement et permet d'obtenir le taux de génération sous illumination qui se révèle proche du silicium massif. Et une méthode en microscopie à sonde de Kelvin est décrite pour caractériser la durée de vie des porteurs c'est-à-dire le taux de recombinaison, les résultats ainsi obtenus étant cohérents avec d'autres techniques expérimentales.

Mots clés : solide à nanocristaux, théorie k.p, fonction enveloppe, blocage de Coulomb, transport électronique dans les matériaux désordonnés, transport hopping, percolation, Monte-Carlo Cinétique accéléré, section efficace d'absorption et de diffusion, photovoltage de surface.

Abstract : The physicochemical properties of a spherical semiconductor nanocrystal, intermediate between the molecule and the solid depend on its size. Stacked or dispersed, these nanocrystals are building blocks of new functional materials with tunable properties, particularly appealing for optoelectronics.

This thesis takes part in the development of these new materials. It mainly presents a methodology for the simulation of electronic transport in nanocrystal solids within the weak electronic coupling regime. It is applied to a material made of silicon nanocrystals embedded in silicon oxide and considered for photovoltaic applications.

The displacement kinetics of charge carriers is related to the tunneling transfer rate (hopping) between nanocrystals. These rates are calculated within the framework of Marcus theory and take into account the electron-phonon interactions, the effect of the bias field and the electron-electron interactions at short and long range. The calculation of electronic states (electrons and holes) in k.p theory associated with the use of Bardeen's formula provides, compared to previous works, results (mobility or current) in absolute terms. The mobility thus computed is far lower than the results of the literature and encourage to consider other materials. Furthermore, the device simulations show the significant impact of the electrodes on the current-voltage characteristics. Also, a new accelerated kinetic Monte-Carlo algorithm has been adapted in order to reproduce the disorder inherent in the manufacturing process while maintaining a reasonable simulation time. Thus the impact of the size disorder is poor at room temperature while the percolation paths shunt the contribution of other conduction paths. Characterization results compared to simulations tend to show that these paths concentrate carriers and exhibit Coulomb blockade phenomenon.

Finally, the absorption cross section is calculated theoretically to obtain the generation rate under illumination. It is similar to the bulk silicon one. And a method employing a Kelvin probe microscope is described to characterize the carrier lifetime, namely the recombination rate. The results thus obtained are consistent with other experimental techniques.

Keywords : nanocrystal solid, k.p theory, envelope function, Coulomb blockade, electronic transport in disordered semiconductors, hopping transport, percolation, accelerated kinetic Monte-Carlo, absorption and scattering cross section, surface photovoltage.
