

N° d'ordre : 2120

# THÈSE

Présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le titre de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

par

## **Evelyne MARTIN-LAMPIN**

# Calculs de structure électronique et dynamique des porteurs dans les nanostructures de silicium

Soutenue le 25 novembre 1997 devant la commission d'examen.

Membres du jury: M. LANNOO

M. LANNOOPrésident, DiG. BASTARDRapporteurJ.-C. VIALRapporteurC. DELERUECo-responsabM. CHAMARROExaminateurJ.-N. CHAZALVIELExaminateurH. DUBOISExaminateur

Président, Directeur de thèse Rapporteur Rapporteur Co-responsable de thèse Examinateur Examinateur Examinateur

A Jean-François.

A ma famille, mes amis. 4

.

# Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord dirigé par Monsieur E. CONSTANT, dans l'équipe Physique du Département I.S.E.N. Institut Supérieur d'Electronique du Nord, dirigée par Monsieur D. STIÉVENARD. Je les remercie de m'avoir accueillie.

Monsieur M. LANNOO a assuré la direction de ma thèse. Je le remercie beaucoup d'avoir éclairé de ses compétences scientifiques les moments d'obscurité de ces trois années. Je le remercie également d'avoir accepté d'être le président du jury de ma thèse.

Monsieur C. DELERUE a encadré ma thèse au jour le jour. Sa curiosité scientifique, son écoute et ses encouragements sont pour une grande part dans ce travail. C'est pourquoi je lui exprime mes plus sincères remerciements.

Monsieur G. BASTARD et Monsieur J.-C. VIAL ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je les remercie vivement pour l'intérêt qu'ils ont ainsi manifesté à l'égard de mon travail.

Je remercie également Madame M. CHAMARRO, Monsieur H. DUBOIS et Monsieur J.-N. CHAZALVIEL pour leur participation au jury de ma thèse.

Trois années de thèse, ce sont des discussions et des collaborations avec de nombreuses personnes. Je veux notamment exprimer mes remerciements à :

Jean-François LAMPIN, pour nos innombrables échanges et pour m'avoir appris l'importance du lien de la théorie avec les expériences.

Arnaud DEVOS, pour son soutien et nos discussions allant des questions de fond aux problèmes d'informatique.

Isabelle LEFEBVRE, pour l'importance qu'elle accorde aux relations humaines et pour quelques discussions fractales.

Guy ALLAN, pour son large spectre de connaissances qu'il n'a pas hésité à partager, et son aide pour les problèmes numériques.

Catherine PRIESTER, pour sa disponibilité.

Dominique DERESMES, pour le naturel avec lequel il a accepté de faire des mesures complexes de conductivité sur le silicium poreux.

Florence SENEZ, Olivier DEHAESE, Joel COLLET, Olivier SCHULER, Raphael RINCON, Laurent MARQUEY, Céphise CACHO, Xavier de la BROÏSE et tous ceux que j'ai côtoyés.

# Table des matières

### Introduction

Chap.	I La	luminescence du silicium poreux vue sous l'angle du confine-	15				
1	1 Présentation du silicium poreux						
	1.1	Formation et morphologie	15				
	1.2	La luminescence du silicium poreux	18				
	1.3	L'origine de la luminescence	20				
2	Struct	Structure électronique d'une cristallite sphérique de silicium 2					
3	Nivea	Niveaux excitoniques					
4	Effets	Effets du couplage entre deux cristallites					
5	Autre	Autres applications du modèle : Ge, SiGe					
Chap.	II Vi	e et mort des porteurs créés dans une cristallite	47				
1	Carac	téristiques expérimentales des temps de vie	47				
2	Recombinaison radiative d'une paire électron-trou						
	2.1	Expression générale du taux de recombinaison radiative	51				
	2.2	Calcul utilisant les états propres à un électron	53				
	2.3	Recombinaison d'un exciton	58				
		2.3.1 Dans une cristallite sphérique	58				

		2.3.2	Deux déterminations expérimentales pour une seule incon- nue ?	61			
		2.3.3	Dans des ellipsoïdes déformés	63			
	2.4	Le décal	age de Stokes	66			
3	Recombinaison non-radiative par effet Auger						
	3.1	Saturation de la photoluminescence et extinction sélective de la pho- toluminescence avec une différence de potentiel					
	3.2	Calcul du temps de recombinaison par effet Auger					
4	Transition entre cristallites par effet tunnel						
	4.1	Le principe de la transition entre cristallites par effet tunnel 77					
	4.2	Probabilité de transition et couplage électron-phonon 80					
	4.3	Le couplage électronique					
		4.3.1	Méthodes de détermination de $\beta$	84			
		4.3.2	Calcul utilisant la structure électronique complète	89			
		4.3.3	Une loi de $\beta$ en fonction des dimensions permet le calcul complet de la probabilité de transition	93			
Chap.	п	`ransport	par sauts entre des cristallites de silicium	99			
1	Méthode de calcul de la conductivité						
	1.1	Conduct	ivité par sauts dans un milieu désordonné	100			
	1.2	La CPA		103			
2	Exemples de calculs de la conductivité et percolation						
	2.1	Chaîne linéaire de cristallites					
	2.2	Réseaux	carré et cubique	115			
3	Application au silicium poreux						
	3.1	Que nou	s disent les expériences ?	123			
	3.2	Un mode	èle qui permet de reproduire le comportement observé	127			

	3.3	Exploitation de la structure construite						
		3.3.1	Formation du silicium poreux et seuil de percolation	133				
		3.3.2	Distance parcourue par un porteur et luminescence .	134				
Conclu	ision			139				
Annexe A.I		Détails	du calcul du hamiltonien excitonique	141				
1	Simpli	fication o	les termes du hamiltonien	141				
	1.1	Le term	le à un électron	142				
	1.2	Le term	le à deux électrons	143				
2	Calcul	des termes de Coulomb et d'échange sur le même atome						
3	Matric	Matrice de couplage spin-orbite						
Annex	e A.II	Calcul	l de la pulsation moyenne	149				
Annex	e A.II	<b>Tran</b> s	sition assistée par un seul phonon	151				
Annexe A.IV Calcul du couplage électronique dans le cas de la bande valence								
Annex tion	e A.V 1 entre	Formu cristalli	iles employées pour calculer la probabilité de tr ites	ransi- 161				
Annex	e A.V	[ Calcı	ul exact de la conductivité par sauts entre les	sites				
d'une chaîne linéaire								

Table des matières

# Introduction

Les propriétés physiques du silicium font de lui le matériau de base de l'électronique. Cependant un inconvénient de ce semi-conducteur est qu'il émet très peu de lumière, dans l'infrarouge. En effet, sa bande interdite est indirecte, ce qui implique qu'un électron de la bande de conduction ne pourra se recombiner radiativement vers la bande de valence que grâce à l'intervention d'un phonon. Le processus de recombinaison radiative est donc très long. Les processus de recombinaison non-radiative concurrents, sur des défauts cristallins ou encore par effet Auger, sont alors prépondérants. Ceci explique que lorsqu'un million de photons sont envoyés sur le cristal pour créer des paires électrons-trous, un seul photon est réémis par la recombinaison d'une de ces paires, soit un rendement de l'ordre de 0,0001 %. Ce faible rendement de luminescence oblige à avoir recours à d'autres matériaux émettant efficacement de la lumière pour les applications optoélectroniques, mais l'intégration des deux types de matériaux en un seul circuit reste un problème mal résolu.

Le silicium luminescent a connu un regain d'intérêt avec la redécouverte du silicium poreux par Canham<sup>1</sup> en 1990. Ce matériau est obtenu par attaque électrochimique du cristal massif. Il a été identifié la première fois lors d'études des méthodes de polissage de la surface du silicium : sous certaines conditions, l'attaque par un électrolyte pouvait créer une couche poreuse. La luminescence dans le visible avec un rendement de quelques pourcents observée par Canham lors de la formation d'une couche de haute porosité s'expliquait selon lui par la réduction des dimensions du squelette de silicium à une échelle où des effets quantiques apparaissent. Le confinement a plusieurs effets. Tout d'abord, la recombinaison d'un électron de conduction vers la bande de valence s'effectue à plus haute énergie. La lumière est donc émise à plus faible longueur d'onde (IR dans le massif, rouge dans le silicium poreux). D'autre part, la perte de la périodicité qui existait dans le matériau massif fait que la recombinaison radiative sans l'aide de phonons devient possible. Ensuite, le confinement a pour conséquence de limiter le déplacement des porteurs à une petite zone de l'espace, ce qui diminue la probabilité de trouver un centre de recombinaison non-radiative ou d'autres porteurs pour se recombiner par effet Auger. D'où le rendement

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).

plus élevé. Cette origine quantique à la luminescence du silicium poreux a été et est toujours au cœur du débat. Mais de nombreuses preuves expérimentales et théoriques montrent que, si le confinement quantique n'est pas la cause unique de la luminescence du silicium poreux, il est indispensable de prendre en compte ses effets pour l'expliquer.

L'étude du silicium poreux dans l'équipe a commencé peu de temps après la découverte de Canham. Le point de vue principal est celui du confinement quantique. Lorsqu'un modèle du silicium poreux a été construit, des sphères de dimensions nanométriques par exemple, la première étape consiste à calculer la structure électronique. Ceci fait l'objet du premier chapitre de cette thèse. Les calculs des états à un électron, réalisés avant mon arrivée dans l'équipe, sont rappelés et comparés à des résultats obtenus par d'autres choix en ce qui concerne la méthode de calcul. Puis les états de l'exciton sont calculés, ce qui permet une comparaison avec l'énergie émise par les paires électron-trou dans le silicium poreux. Dans la réalité, les cristallites ne sont pas isolées les unes des autres, et nous calculons ensuite l'effet de la connection de deux sphères par un pont en silicium sur la structure électronique. Enfin, la méthode de calcul est appliquée à un matériau aux propriétés physiques proches de celles du silicium, le germanium, et aux alliages SiGe.

Le rendement de la luminescence du silicium poreux résulte d'une compétition entre les temps de recombinaison radiative et non-radiative. Dans le deuxième chapitre, nous calculons ces temps de vie, toujours dans l'optique d'un confinement dans des sphères, éventuellement reliées entre elles. Ces calculs sont basés sur l'utilisation des états propres présentés dans le premier chapitre. Le temps de vie radiatif est déterminé à partir des états à un électron d'abord pour le silicium (calcul fait avant mon arrivée) et ensuite pour le germanium. Ce dernier calcul est motivé par l'espoir que celui-ci est plus rapide dans le germanium que dans le silicium. Le calcul du temps de recombinaison radiative d'un exciton permet aussi une confrontation avec les résultats expérimentaux concernant sa dépendance en température dans le silicium poreux. Puis le temps de recombinaison par effet Auger est calculé et son importance est mise en évidence grâce à l'interaction avec les résultats expérimentaux de J.-C. Vial et son équipe du Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université Joseph Fourier à Grenoble. Enfin, le temps de transition tunnel entre deux sphères de silicium est obtenu. Ceci dans un but double. D'abord parce qu'il intervient dans le temps de vie de la luminescence, puisque c'est par cette étape qu'un électron pourra se recombiner radiativement avec un trou éventuellement présent dans la sphère voisine ou un centre de recombinaison non-radiative le cas échéant. De plus, cette partie fait le lien avec le troisième chapitre où nous nous intéressons au transport : dans l'hypothèse d'un transport par sauts, l'étude de la transition entre deux sphères voisines est la première étape.

L'étude du transport dans le silicium poreux est nécessaire si l'on veut réaliser de

### Introduction

bons composants électroluminescents. L'optique d'un transport par sauts découle naturellement de l'étude des propriétés électroniques des sphères de taille nanométrique. La méthode de calcul de la conductivité est d'abord présentée. Elle a été mise au point à l'origine pour étudier le transport par impuretés à très basse température. Elle est d'abord appliquée à des structures modèles, afin de mettre en évidence les comportements qualitatifs en fonction des paramètres de la structure. Puis une comparaison avec les mesures de M. Ben-Chorin *et al.*<sup>2</sup> sur le silicium poreux montre que le transport par saut est une hypothèse justifiée pour certaines des nombreuses morphologies regroupées sous le nom de silicium poreux. La notion de percolation est utilisée, et des conclusions plus générales sont déduites.

Les études présentées ont été réalisées avec l'objectif d'une confrontation avec le silicium poreux. Mais leur intérêt ne s'arrête pas là. En effet, les besoins de la microélectronique font que les dimensions des composants élémentaires de la filière silicium diminuent progressivement. Les tailles où les effets quantiques apparaissent vont bientôt être atteintes. Des structures moins désordonnées que le silicium poreux seront probablement utilisées, et les calculs réalisés seront alors fort utiles dans l'optique d'une modélisation à caractère quantitatif.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, Phys. Rev. B 51, 2199 (1995).

Introduction

# Chapitre I

# La luminescence du silicium poreux vue sous l'angle du confinement quantique

Ce premier chapitre commence par la présentation du matériau qui va nous servir à confronter les résultats de nos calculs avec l'expérience : le silicium poreux. La première étape dans l'étude du confinement est le calcul de la structure électronique. Celle-ci est obtenue dans l'approximation à un électron dans la deuxième partie, puis un affinement donne les niveaux excitoniques dans la troisième partie. L'effet de la connection entre deux cristallites sur les niveaux d'énergie est abordé dans la quatrième partie. Enfin, la méthode de calcul de la structure électronique est appliquée au cousin du silicium, le germanium.

## 1 Présentation du silicium poreux

### 1.1 Formation et morphologie

Le silicium poreux est obtenu à partir d'un substrat de silicium par attaque électrochimique. La figure I.1 représente le dispositif utilisé. La face avant du substrat est au contact de l'électrolyte, l'acide fluorhydrique. Une différence de potentiel est appliquée entre l'électrolyte et la face arrière du substrat. L'attaque a lieu sur une profondeur de quelques  $\mu$ m. La morphologie de la couche ainsi formée dépend de plusieurs paramètres : la nature et le niveau de dopage du substrat, la concentration d'acide fluorhydrique, la densité du courant de formation et l'éclairement du substrat.



rication du silicium poreux.

Comment agissent la nature et le niveau de dopage ? L'apport de trous s'avère nécessaire à la dissolution du silicium. Dans les substrats dopés avec des accepteurs, il n'y a donc pas de problème. Les figures I.2(a) et I.2(b) illustrent les différences entre les couches faiblement dopée p et fortement dopée p+. Dans le premier cas, la couche poreuse est isotrope et sa structure est extrêmement fine alors qu'à partir d'un substrat dopé p+, des pores allongés sont formés. La figure I.3 issue de la référence 2 représente le changement dans la distribution de tailles du squelette de silicium en fonction du niveau de dopage. Il apparaît clairement que les tailles caractéristiques augmentent lorsque l'on passe de p à p+.

Si un substrat de type n est utilisé, l'attaque sera possible grâce à un apport de trous, le plus souvent par la lumière. Le silicium est plongé dans l'électrolyte et éclairé et ce sont les trous photogénérés qui permettent la formation des pores. La comparaison des figures I.2(b) et I.4 montre qu'il y a peu de différences dans la morphologie d'une couche poreuse faite à partir d'un substrat p+ ou d'un substrat n+ (dans ce dernier cas, l'éclairement n'est pas indispensable à la formation). C'est en majorité le silicium poreux de type pqui a été étudié, notamment parce qu'il est plus facile à obtenir (l'échantillon ne doit pas être éclairé).



(a) Substrat dopé p.



Figure I.2: Images au microscope électronique à transmission de faces clivées (XTEM) de couches poreuses. Extraits de la référence 1.



Figure I.3: Distribution des tailles de cristallites de silicium de la couche poreuse obtenue par spectroscopie Raman. L'hypothèse d'un confinement dans des sphères a été choisi.



Figure I.4: Image XTEM d'une couche poreuse formée à partir d'un substrat dopé n+. Extrait de la référence 1.

### 1.2 La luminescence du silicium poreux

La propriété la plus spectaculaire du silicium poreux est d'émettre de la lumière visible, dans le rouge (figure I.5). Plus précisément, la lumière obtenue après éclairement avec une longueur d'onde dans l'ultra-violet (photoluminescence) est observée dans trois domaines : l'infra-rouge (0,8 à 1,1 eV), le rouge (la quasi totalité de l'intensité réémise) et dans le bleu-vert (>2eV). La figure I.6 extraite de la référence 4 montre les raies rouge et bleue. Cette luminescence est tout aussi surprenante que bienvenue. Surprenante car le silicium est un matériau à bande interdite indirecte, égale à 1,1 eV. La lumière réémise avec un faible rendement est dans le proche infrarouge. On retrouve cette luminescence infrarouge dans le silicium poreux, venant de zones suffisamment grandes pour présenter les caractéristiques du silicium massif. La luminescence du silicium poreux a suscité un énorme espoir : celui de pouvoir enfin intégrer des composants électroniques et optiques sur un même substrat de silicium. La réalisation la plus récente est une diode électroluminescente (l'excitation de la luminescence s'effectue par le passage d'un courant et non plus sous un faisceau lumineux) en silicium poreux commandée par un transistor bipolaire en silicium, les deux composants étant intégrés sur le même circuit<sup>5</sup>.

La photoluminescence rouge du silicium poreux est très efficace. Son rendement quantique dépasse 3%<sup>6</sup>. Elle est obtenue lorsque la porosité est supérieure à 70%. La lumière est visible à l'œil nu pour les porosités d'environ 85%. Ces porosités élevées peuvent être obtenues à partir d'un échantillon de faible porosité par attaque chimique ou par oxydation. Ces deux procédés ont le même effet : celui de réduire les dimensions du squelette de silicium. La figure I.7 montre que l'intensité de la photoluminescence devient plus élevée lorsque le temps d'attaque augmente. Ce comportement s'accompagne d'un décalage vers les plus grandes énergies (décalage vers le bleu).

L'intensité de la raie bleue est beaucoup plus faible. Son comportement semble indépendant de celui de la raie rouge. En particulier, même si elle n'est observée que sur des échantillons oxydés, elle ne dépend pas du niveau d'oxydation. Son temps de vie est beaucoup plus rapide : de quelques centaines de nanosecondes, contre quelques dizaines de microseconde pour la composante rouge. Plusieurs hypothèses ont été formulées sur son origine : défauts dans l'oxyde<sup>8</sup>, états délocalisés dans le squelette du silicium poreux<sup>9</sup>...

Enfin, il a été montré<sup>10</sup> que la raie à basse énergie peut s'expliquer par la recombinaison des paires électron-trou sur des liaisons pendantes à la surface des cristallites de silicium.

Les trois composantes de la luminescence ont une origine différente. Par la suite, seules



Figure I.5: Lumière rouge réémise par un échantillon circulaire de silicium poreux.





Figure I.6: Luminescence dans le rouge et le bleu. L'intensité de la raie bleue a été multipliée par 30.

Figure I.7: Evolution de la luminescence d'un échantillon formé à partir d'un substrat p- en fonction de la durée de l'attaque électrochimique. Les mesures ont été prises à température ambiante. Extrait de la référence 7.

les propriétés de la composante rouge comprenant la quasi totalité de la lumière seront étudiées.

### 1.3 L'origine de la luminescence

Deux modèles principaux se détachent de l'ensemble des propositions faites pour expliquer la luminescence du silicium poreux : le modèle du confinement quantique et le modèle de surface.

Le modèle du confinement quantique a été introduit par Canham<sup>7</sup> en 1990. Ce modèle propose que les caractéristiques de la luminescence du silicium poreux soient liées au confinement des porteurs de charge dans des structures très petites créées par l'attaque prolongée du squelette de silicium. Suivant les modèles, le déplacement est limité dans 2 (cylindres<sup>7</sup>) ou 3 directions (boîtes parfois irrégulières<sup>11</sup>). Dans les deux cas, la réduction de la dimensionalité a le même effet : l'existence d'une énergie de confinement. Ce terme désigne l'augmentation de l'énergie de la bande interdite par rapport à celle du matériau massif. Cet effet du confinement est d'autant plus visible que la taille de la structure diminue. Lors de l'expérience de photoluminescence, une paire électron-trou créée dans un cylindre ou une sphère se recombine donc en émettant un photon dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du silicium massif. Ceci expliquerait le décalage de la raie de luminescence vers le bleu (grandes énergies du spectre visible). D'autre part, le mouvement des deux types de porteurs est limité par rapport au matériau massif : ils restent proches l'un de l'autre et leur probabilité de se recombiner sera donc plus grande. D'où un rendement de photoluminescence élevé.

Le modèle de surface est issu de l'explication de Pickering<sup>12</sup> qui le premier observa une luminescence du silicium poreux, dans le visible mais à très basse température. L'idée fondamentale est que la très grande surface interne du silicium poreux (quelques centaines de  $m^2/cm^3$ ) décuple les effets de surface. Le modèle moléculaire attribue la luminescence du silicium poreux à des molécules situées à la surface du squelette de silicium : des composés hydrures ou des composés Si-O-H, le siloxène<sup>13</sup> en particulier. La variation de l'énergie centrale de la raie de luminescence serait due à un changement dans la composition et la structure des molécules. La faiblesse de ce modèle est de ne pas pouvoir justifier la présence de ces molécules après oxydation, alors qu'il ne reste pratiquement plus d'atomes d'hydrogène : l'expérience montre pourtant que l'oxydation augmente la luminescence rouge. Une autre version du modèle de surface postule la présence d'états de surface radiatifs<sup>14</sup>. Ceux-ci sont souvent attribués à une couche de silicium amorphe entourant le squelette cristallin. Les preuves en faveur de ce modèle sont indirectes : elles consistent à souligner l'analogie avec les propriétés du silicium amorphe massif. Le mécanisme de luminescence serait le suivant : les électrons photocréés se thermalisent vers des états localisés situés dans la bande interdite, puis se recombinent radiativement. L'énergie de luminescence dans le silicium amorphe vaut de 1,3 à 1,4 eV. L'effet indirect du confinement serait une explication de la valeur plus élevée de l'énergie de luminescence du silicium poreux.

L'état actuel des connaissances sur le silicium poreux laisse à penser que ses propriétés découlent pour certains aspects du confinement quantique des porteurs dans un squelette de très petite taille mais que l'importance des états de surface ne peut pas être négligée pour la compréhension globale de ce matériau. Cependant, notre but étant d'étudier les propriétés de nanostructures, nous serons amenés la plupart du temps à regarder le silicium poreux sous l'angle du confinement quantique.

## 2 Structure électronique d'une cristallite sphérique de silicium

Nous avons voulu commencer l'étude des nanostructures de silicium par le système le plus simple : les agrégats sphériques. Ce sont de petits cristaux ayant la même structure cristalline que celle du silicium massif, d'où leur nom de cristallite. La forme sphérique a été choisie pour sa simplicité. De plus, elle n'altère pas la symétrie du cristal. Les liaisons pendantes des silicium extérieurs sont saturées avec des atomes d'hydrogène parce que leur activité est connue<sup>10</sup>. En outre, cela permet d'éviter la présence de niveaux dans la bande interdite qui compliquent l'identification des niveaux vides ou pleins.

Les méthodes de calcul *ab initio* de la structure électronique ont l'avantage de ne pas dépendre de paramètres empiriques. Cependant, ce sont des calculs dont la mise en œuvre reste lourde et qui ne permettent pas d'étudier des structures moins symétriques que les sphères pour des tailles raisonnables. Notre choix s'est donc porté sur la méthode CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) semi-empirique, qui en supplément de sa facilité d'écriture, permet de traiter des cristallites de plus de 2000 atomes de silicium. L'hypothèse CLOA consiste à supposer que chaque fonction propre  $\psi$  du système peut s'exprimer comme une combinaison linéaire des fonctions atomiques :

$$\psi = \sum_{i,\alpha} c_{i,\alpha} \phi_{i,\alpha} \tag{I.1}$$

où  $\phi_{i,\alpha}$  est l'orbitale  $\alpha$  de l'atome i. Les quatre électrons de la couche externe de l'atome de silicium sont dans les orbitales 3s et 3p: la base minimale est donc formée par une fonction s et trois fonctions p pour chaque atome de silicium. Les atomes d'hydrogène servant à la passivation seront évidemment décrits par une fonction s. L'énergie du système est obtenue en résolvant l'équation séculaire :

$$det(H - ES) = 0 \tag{I.2}$$

où H est la matrice du hamiltonien et S la matrice des recouvrements, écrites dans la base des fonctions  $\phi_{i,\alpha}$ :

$$\begin{aligned}
H_{i\alpha,j\beta} &= \langle \phi_{i,\alpha} | H | \phi_{j,\beta} \rangle \\
S_{i\alpha,j\beta} &= \langle \phi_{i,\alpha} | \phi_{j,\beta} \rangle
\end{aligned} (I.3)$$

Les éléments de matrice  $H_{i\alpha,j\beta}$  sont écrits en fonction d'un nombre limité de paramètres<sup>15</sup>.



Figure I.8: Comparaison de la structure de bandes du silicium obtenue par un calcul CLOA avec les paramètres de C. Tserbak et al.<sup>18</sup> (--) avec un calcul par la méthode de la fonctionelle de la densité dans l'approximation locale dans une base d'ondes planes avec les pseudopotentiels proposés par Troullier et al.<sup>19</sup> (---) où la bande de conduction a été décalée de 0,6 eV.

Ceux-ci sont obtenus en ajustant la structure électronique sur des mesures ou, plus souvent de manière indirecte, c'est-à-dire sur des calculs semi-empiriques pseudopotentiels euxmêmes ajustés sur la mesure. Pour prédire les niveaux électroniques des cristallites, on suppose que ces données concernant le silicium massif ne souffrent pas trop de la présence de la surface et qu'elles peuvent être transférées au hamiltonien des cristallites. Historiquement, les premiers paramètres qui ont été utilisés dans notre groupe sont ceux de P.B. Allen et al.<sup>16</sup>. Ils ont permis de faire un premier calcul de la structure électronique des cristallites<sup>17</sup> en incluant les interactions et les recouvrements jusqu'aux troisièmes voisins. Par la suite, nous avons utilisé les paramètres obtenus par C. Tserbak et al.<sup>18</sup> en ajustant au mieux la structure de bandes obtenue en CLOA sur une structure de bandes calculée par la méthode empirique des pseudopotentiels sous sa forme non-locale. Les éléments de matrice de H y sont pris non nuls entre premiers, seconds et troisièmes voisins et les termes à deux centres ne sont pas négligés. Ces 20 paramètres ont été déterminés en supposant les recouvrements entre atomes nuls. La structure de bandes obtenue est tracée sur la figure I.8 : elle est décrite de façon tout à fait satisfaisante<sup>20</sup>, en particulier la bande de conduction qui est souvent le point faible de la méthode. Les paramètres d'interaction entre atomes d'hydrogène et de silicium sont choisis très élevés afin de saturer les liaisons pendantes des atomes de silicium. La structure électronique des cristallites en bord de bandes dépend peu de leur valeur numérique exacte.

La figure I.9 donne un exemple de structure construite avec 167 atomes de Si et 124 d'H. Les cristallites sphériques ont été construites de manière à présenter la symétrie  $T_d$ . Or d'après le théorème de Wigner<sup>21</sup>, les états propres du système se groupent par ensemble d'états de même énergie. Chaque ensemble forme la base d'une représentation irréductible de  $T_d$ . Les représentations irréductibles de  $T_d$  sont  $A_1$ ,  $A_2$ , E,  $T_1$  et  $T_2$ . En effectuant ce changement de base, la matrice du hamiltonien peut donc se mettre sous une forme diagonale de 10 blocs, sachant que la dégénérescence des états sans le spin est 1 pour  $A_1$ et  $A_2$ , 2 pour E et 3 pour  $T_1$  et  $T_2$ . Ce sont les uniques dégénérescences par symétrie que pourra prendre chaque niveau électronique. La figure I.10, qui représente la densité d'états pour trois tailles de cristallites, montre que cette règle est effectivement respectée. L'utilisation de cette propriété de la théorie des groupes permet de calculer les états propres de cristallites ayant jusqu'à 2059 atomes de silicium et 684 atomes d'hydrogène, ce qui correspond à une dimension de la matrice du hamiltonien égale à 8920.

Les états propres discrets des cristallites sont séparés en deux groupes, que nous désignerons par abus de language par bande de conduction et bande de valence (figure I.10). 6 états se trouvent au sommet de la bande de valence de la cristallite, regroupés en deux ensembles de niveaux de dégénérescence 3. Ce sont des niveaux de type  $T_1$  et  $T_2$ . Le sommet de bande de valence est  $T_1$  pour les cristallites de diamètre supérieur à 3 nm. Pour les plus petites tailles, il y a alternance entre  $T_1$  et  $T_2$ . Les six minima de

Figure I.9: Cristallite de 167 silicium entourés de 124 atomes d'hydrogène (petites sphères plus claires).





Figure I.10: Densité d'états autour de la bande interdite de cristallites de rayon 0,7 nm, 1,2 nm et 2,1 nm. Les états sont dégénérés 1, 2 ou 3 fois.

#### 2 Structure électronique d'une cristallite sphérique de silicium

la bande de conduction du silicium massif interagissent lorsque l'on forme la cristallite. Le couplage, appelé couplage vallée-orbite, lève la dégénérescence d'ordre 6. Le bas de la bande de conduction est formé d'un état non-dégénéré de type  $A_1$ , d'un état de dégénérescence double, E, et d'un état de dégénérescence triple,  $T_2$ . Dans un modèle de fonction enveloppe, on peut se représenter ces états comme venant de l'interaction des six minima de la bande de conduction du silicium massif. La dégénérescence est levée par le couplage vallée-orbite. Ces niveaux sont proches les uns des autres, le couplage vallée-orbite est de l'ordre de 1 à 10 meV. Ils s'échangent le rôle de minimum de bande de conduction d'un diamètre à l'autre. La figure I.10 montre également que l'écart entre les niveaux dans les deux bandes diminue lorsque la cristallite grossit, comme l'effet des conditions aux limites le laisse prévoir.



Figure I.11: Variation de la bande interdite en fonction de la taille des cristallites sphériques de silicium ( $\circ$ ). La courbe pointillée est l'ajustement de ces calculs, et la courbe continue le calcul en masse effective. Les points  $\bullet$  sont obtenus par B. Delley et al.<sup>24</sup> par la méthode de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation locale et les points  $\blacksquare$  par L.-W. Wang et al.<sup>25</sup> par la méthode des pseudopotentiels.

La variation de la bande interdite des cristallites en fonction de leur diamètre est donnée sur la figure I.11. Elle peut être approximée par la loi :

$$E_{cristallite} - E_{massif} \propto \frac{1}{d^{1,3}} \tag{I.4}$$

où d est le diamètre de la sphère. Pour des diamètres inférieurs à 2 nm, cette variation est plus faible que celle qui peut être prédite par l'approximation de la fonction enveloppe.

En considérant une bande de conduction parabolique, décrite par une masse moyennée  $m_e^* = (m_{c,l}^* m_{c,t}^{*2})^{1/3}$ ,  $m_{c,l}^* = 0.92$  étant la masse effective longitudinale<sup>40</sup> et  $m_{c,t}^* = 0.19$  la masse effective transverse<sup>40</sup>, l'énergie de confinement de l'électron dans un puits sphérique entouré d'un potentiel infini s'écrit :

$$E_{confinement} = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \cdot \frac{4\pi^2}{d^2}$$
(I.5)

Une expression similaire peut être obtenue pour l'énergie de confinement de la bande de valence, en prenant les trous lourds de masse effective  $m_{v,h}^* = 0.54^{40}$ . Il suffit alors de remplacer  $m_e^*$  dans l'équation I.5 par  $m_{v,h}$ . L'énergie de recombinaison bande à bande ainsi obtenue est reportée sur la figure I.11 en trait continu. L'accord entre les calculs en CLOA et ceux de l'approximation de la masse effective n'est pas meilleur lorsque le traitement est moins simplifié, comme on peut le montrer dans le cas de fils de silicium<sup>22,23</sup>. Les résultats obtenus en CLOA sont également comparés à des calculs réalisés suivant la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation locale<sup>24</sup>, avec une correction de la self-energy supposée identique à celle du silicium massif (0,6 eV) et suivant la méthode des pseudopotentiels empiriques<sup>25</sup>. La figure I.11 montre que ces deux derniers calculs s'accordent parfaitement avec les nôtres, ce qui est une preuve supplémentaire de la validité des paramètres utilisés pour écrire le hamiltonien.

## 3 Niveaux excitoniques

Le spectre d'une paire électron-trou ou exciton est déterminé dans cette partie. Dans ce but, le hamiltonien électronique est écrit sous la forme d'une somme de termes à un électron  $(H^{(1)})$  et à deux électrons  $(H^{(2)})$ :

$$H = \sum_{k} H^{(1)}(k) + \sum_{k < l} H^{(2)}(kl)$$
(I.6)

où

$$H^{(1)}(k) = \frac{{p_k}^2}{2m} - \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\vec{r_k} - \vec{R_i}|} + \lambda \vec{L}_k . \vec{S}_k = T(k) + SO(k)$$

le premier terme représentant l'énergie cinétique d'un électron de quantité de mouvement  $\vec{p}_k$  et situé en  $\vec{r}_k$ , le second son attraction par les noyaux de charge  $Z_i$  situés en  $\vec{R}_i$  et le troisième (SO(k)) le couplage spin-orbite, où  $\vec{L}_k$  est le moment cinétique orbital,  $\vec{S}_k$  le moment cinétique de spin et  $\lambda$  la constante de couplage spin-orbite et

$$H^{(2)}(kl) = \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|}$$

#### 3 Niveaux excitoniques

étant le terme d'interaction coulombienne entre les deux électrons k et l. Deux améliorations sont donc apportées par rapport au calcul de la partie précédente : le terme de couplage spin-orbite (annexe A.I), souvent négligé dans le silicium massif où son effet est faible, et l'interaction entre électrons.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, la fonction d'onde  $|\Psi_{exc}\rangle$  de l'exciton est écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater construits à partir des états à un électron. Seuls les déterminants de Slater correspondant à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction sont considérés :

$$|\Psi_{exc}\rangle = \sum_{i,j} a_{i,j} |\psi_j^v \longrightarrow \psi_i^c\rangle \tag{I.7}$$

où  $|\psi_j^v \longrightarrow \psi_i^c\rangle$  est le déterminant de Slater construit à partir de toutes les fonctions des électrons de la bande de valence autres que la fonction  $|\psi_j^v\rangle$  de l'électron qui a été excité dans l'état *i* de la bande de conduction de fonction  $|\psi_i^c\rangle$ . Les fonctions  $|\psi\rangle$  sont formées du produit de la fonction des variables d'espace et de la fonction de spin. L'excitation de plusieurs paires électron-trou, qui se fait à plus haute énergie (de l'ordre de la bande interdite en plus pour chaque excitation supplémentaire), est prise en compte indirectement, comme nous le verrons dans la suite. Cette approximation permet de réduire considérablement la base de déterminants de Slater dans laquelle la matrice du hamiltonien est exprimée.

Détaillons l'écriture du hamiltonien.  $H^{(1)}$  est un terme à un électron. La base des fonctions propres à un électron  $|\psi_i\rangle$  est orthogonale. L'élément de matrice entre deux déterminants de Slater sera donc non-nul si ceux-ci ne diffèrent que par une seule fonction au plus. Quant au terme à deux électrons, il sera non nul si les déterminants de Slater sont identiques ou diffèrent de deux fonctions au maximum. Les éléments de matrice peuvent être calculés suivant les règles données dans la référence 26 et qui sont rappelées dans l'annexe A.I. Cela donne par exemple :

$$\langle \psi_j^{v,bra} \longrightarrow \psi_i^{c,bra} | \sum_{k < l} H^{(2)}(kl) | \psi_j^{v,ket} \longrightarrow \psi_i^{c,ket} \rangle = \pm \left( \langle \psi_1^{bra} \psi_2^{bra} | H^{(2)}(12) | \psi_1^{ket} \psi_2^{ket} \rangle - \langle \psi_1^{bra} \psi_2^{bra} | H^{(2)}(12) | \psi_2^{ket} \psi_1^{ket} \rangle \right)$$

$$(I.8)$$

Le signe devant la parenthèse dépend de la permutation des fonctions<sup>26</sup>.  $|\psi_1^{bra}\rangle$  et  $|\psi_2^{bra}\rangle$ sont les deux seules fonctions du déterminant de Slater du bra qui ne se retrouvent pas dans le déterminant de Slater du ket (respectivement  $|\psi_1^{ket}\rangle$  et  $|\psi_2^{ket}\rangle$ ). Le premier terme est appelé terme de Coulomb. Suivant la théorie de Hartree-Fock écrantée, il est calculé en divisant par la constante diélectrique du matériau  $\varepsilon$  afin de prendre en compte l'effet des autres excitations :

$$\frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r_1} - \vec{r_2}|}$$

La méthode de calcul de la constante diélectrique statique dans les cristallites de silicium est donnée dans la référence 27, où une loi de variation en fonction de la taille est obtenue. Le second terme où l'électron qui a la fonction  $|\psi_1^{bra}\rangle$  dans le bra a cette fois-ci la fonction  $|\psi_2^{ket}\rangle$  dans le ket est appelé le terme d'échange. Le signe négatif vient de ce que l'inversion des deux fonctions par rapport au terme de Coulomb se fait grâce à une permutation. Nous avions fait un premier calcul en écrantant ce terme d'échange<sup>28</sup> mais des travaux récents<sup>29</sup> ont montré que l'écrantage n'est pas justifié pour ce terme<sup>30</sup>. Dans ce qui suit, les termes d'échange ne sont donc pas écrantés.

Grâce aux deux règles qui viennent d'être énoncées<sup>26</sup>, les termes du hamiltonien calculés entre deux déterminants de Slater peuvent être exprimés. L'énergie totale du système non-excité (bande de valence pleine et bande de conduction vide) est choisie comme origine en énergie. Cela entraîne une réécriture des termes. Enfin, l'hypothèse que les états électroniques à un électron qui ont été calculés en CLOA sont les états propres obtenus dans l'approximation de Hartree-Fock permet d'écrire simplement les termes diagonaux et hors-diagonale. Ceci est proche de la méthode que Knox<sup>31</sup> a développée dans le cas d'excitons dans un matériau massif. Cela donne par exemple dans le premier cas :

$$\begin{aligned} \langle \psi_j^v \longrightarrow \psi_i^c | H | \psi_j^v \longrightarrow \psi_i^c \rangle &= E_i^c + \langle \psi_i^c | \lambda \vec{L}_i . \vec{S}_i | \psi_i^c \rangle \\ &- (E_l^v + \langle \psi_l^v | \lambda \vec{L}_l . \vec{S}_l | \psi_l^v \rangle) \\ &+ \langle \psi_i^c \psi_l^v | H^{(2)} | \psi_l^v \psi_i^c \rangle - \langle \psi_l^v \psi_i^c | H^{(2)} | \psi_l^v \psi_i^c \rangle \end{aligned} \tag{I.9}$$

l repère l'électron de la bande de valence dans le même état que l'électron qui a été excité dans la bande de conduction, à l'exception du spin.

Après développement des fonctions propres à un électron dans la base des orbitales atomiques, on obtient des termes :

$$\langle \varphi_{ii'}\varphi_{jj'}|\frac{e^2}{|\vec{r_1}-\vec{r_2}|}|\varphi_{kk'}\varphi_{ll'}\rangle = \int \varphi^*_{ii'}(1)\,\varphi^*_{jj'}(2)\frac{e^2}{|\vec{r_1}-\vec{r_2}|}\varphi_{kk'}(1)\,\varphi_{ll'}(2)\,d^3r_1\,d^3r_2 \qquad (I.10)$$

Dans cette équation,  $|\varphi_{ii'}\rangle$  désigne l'orbitale *i'*, qui peut être *s*,  $p_x$ ,  $p_y$  ou  $p_z$ , de l'atome *i*. Quelques simplications permettent de calculer facilement cette intégrale. Si  $i \neq k$  (de même  $j \neq l$ ), l'intégrale est prise nulle : elle correspond au recouvrement entre deux orbitales d'atomes différents, qui est négligé dans la détermination des paramètres du hamiltonien à un électron (partie 2 de ce chapitre). Si au contraire i = k et j = l, il y a deux cas possibles. Dans le premier, les atomes *i* et *j* sont distincts. Les termes où  $i' \neq k'$  ou  $j' \neq l'$  sont négligés car les orbitales sont orthogonales. Il reste les termes  $\int \varphi_{ii'}^*(1) \varphi_{jj'}^*(2) \frac{e^2}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} \varphi_{ii'}(1) \varphi_{jj'}(2) d^3r_1 d^3r_2$  qui sont approximés par  $\frac{e^2}{R_{i,j}}$  où  $R_{i,j}$  est la distance entre les atomes i et j. Ceci se justifie car les orbitales atomiques sont localisées. Dans le second cas, où i = j = k = l, on doit calculer des intégrales de Coulomb et d'échange sur le même atome, ce qui est fait<sup>28</sup> en utilisant les règles de J. C. Slater<sup>26</sup> à

#### 3 Niveaux excitoniques

partir des fonctions atomiques calculées par une méthode de densité locale de F. Herman et S. Skillman<sup>32</sup>. Des détails sur ce calcul sont donnés dans l'annexe A.I.

La diagonalisation de la matrice ainsi construite permet de résoudre l'équation de Schrödinger par une méthode variationnelle. Supposons que l'exciton soit formé en excitant un électron vers un des  $N_C$  plus bas niveaux de la bande de conduction, créant ainsi un trou dans un des  $N_V$  plus hauts niveaux de la bande de valence. La base de déterminants de Slater sera donc de dimension  $4N_CN_V$  en comptabilisant toutes les permutations possibles lorsque le spin est compris. Dans la bande de conduction comme dans la bande de valence, le spectre énergétique est composé de 6 niveaux proches de l'extremum et d'autres niveaux plus éloignés (partie 2 de ce chapitre). C'est pourquoi nous avons pris  $N_C = N_V = 6$ , ce qui est suffisant pour décrire les premiers niveaux du spectre excitonique. Un exemple est donné sur la figure I.12 pour une cristallite de 3,3 nanomètres de diamètre. L'interaction coulombienne rend la paire plus stable, son énergie



Figure I.12: Spectre de l'exciton dans une cristallite sphérique de diamètre égal à 3,3 nm.

est inférieure de 0,197 eV à la bande interdite à un électron. Les premiers niveaux excités, construits à partir des niveaux de l'électron et du trou, nombreux à cause de la levée de dégénérescence par rapport au silicium massif (partie 2 de ce chapitre), sont eux aussi nombreux et peu espacés, d'autant plus que l'interaction coulombienne et l'interaction spin-orbite viennent encore mélanger les niveaux et lever leur dégénérescence.

La bande interdite en fonction de la taille est comparée à la bande interdite à un électron sur la figure I.13. L'énergie de liaison est d'autant plus grande que la cristallite est de petite taille, la proximité accrue entre l'électron et le trou en étant la cause. Ces résultats sont comparés à plusieurs mesures expérimentales. L'énergie de photoluminescence du



Figure I.13: Variation de la bande interdite à un électron (- - -) et excitonique (-) en fonction de la taille des cristallites sphériques de silicium. Les résultats expérimentaux de S. Schuppler et al.<sup>33</sup> ( $\blacksquare$ ), M. Ehbrecht et al.<sup>36</sup> ( $\boxplus$ ) et la compilation faite par D. J. Lockwood<sup>34</sup> (photoluminescence,  $\Box$ , absorption  $\bigcirc$ ) ont également été reportés.

silicium poreux tout d'abord, relevée en fonction du diamètre moyen des cristallites du matériau. S. Schuppler et al.<sup>33</sup> ont en effet effectué des mesures EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) portant sur 4 échantillons de silicium poreux préparés dans des conditions différentes. L'analyse de ces mesures permet d'obtenir la taille moyenne des cristallites grâce à la détermination de la coordination des atomes de silicium. Puis l'énergie du pic de luminescence est mesurée pour chaque échantillon. Les points sont ensuite reportés sur la courbe de l'énergie de la bande interdite en fonction du diamètre des cristallites (figure I.13, ■). D'autres mesures de l'énergie de photoluminescence en fonction des dimensions de la structure, issues d'une compilation de D. J. Lockwood<sup>34</sup>, sont également présentées sur cette courbe (□). Ces énergies de luminescence sont nettement inférieures aux valeurs de bandes interdites calculées, surtout pour les petites cristallites. Les mesures d'absorption sur le silicium poreux de la compilation réalisée par D. J. Lockwood<sup>34</sup> ( $\circ$ ) sont par contre en excellent accord avec les calculs, ce qui est une belle preuve en faveur du modèle du confinement quantique. P. M. Fauchet<sup>35</sup> a réalisé une mesure couplée de la taille des cristallites d'échantillons de silicium poreux, de leur énergie de photoluminescence et de la bande interdite des cristallites. L'immersion d'un échantillon dans du benzène contenant une molécule de potentiel redox connu permet de déterminer l'énergie de chaque porteur. Pour l'électron par exemple, des molécules oxydantes (acceptrices d'électrons) de potentiel redox croissant sont testées jusqu'à ce que la photoluminescence disparaisse, signe que le niveau de l'électron et le potentiel redox de la molécule sont alignés et que l'électron est passé sur la molécule. La même expérience peut être réalisée avec des molécules réductrices (donatrices d'électrons) pour obtenir la position du haut de la bande de valence. Ces expériences confirment l'accord entre l'énergie de bande interdite mesurée et calculée, et le décalage entre l'énergie de bande interdite et celle de la photoluminescence, comme le montre la figure I.14 extraite de la référence 35. Ce décalage important, dont l'origine n'est pas éclaircie, semble être propre au silicium



Figure I.14: Energie du pic de la photoluminescence en fonction de l'énergie de bande interdite et de la taille des nanocristallites. Résultats de diverses expériences dont celle de P. M. Fauchet<sup>35</sup>.

poreux. En effet, l'énergie de luminescence de cristallites de silicium<sup>36</sup>, dont les dimensions et la distribution peuvent être contrôlés de manière très pointue ( $\boxplus$  sur la figure I.13), semblent en parfait accord avec les calculs et les mesures d'énergie d'absorption en ce qui concerne les cristallites de grande taille. Cela suggère que malgré les bons services qu'a rendus le silicium poreux en matière de luminescence du silicium, une orientation future dans ce domaine sera d'étudier des matériaux moins désordonnés.

## 4 Effets du couplage entre deux cristallites

Nous avons vu dans la partie 1 de ce chapitre que les couches poreuses formées à partir d'un substrat fortement dopé ont une structure allongée, le squelette de silicium apparaissant comme un ensemble de filaments de diamètre variable. Il est donc intéressant d'étudier les changements dans la structure électronique consécutifs à la connection des cristallites que nous avons étudiées dans la partie 2 de ce chapitre. De plus, comme nous le présenterons dans les deux chapitres suivants, ce calcul permettra de s'intéresser à la dynamique des porteurs dans le silicium poreux. Le cas le plus simple et le seul dont la taille est suffisamment petite pour que le calcul soit matériellement réalisable est celui d'une cristallite de silicium formée de deux sphères reliées par un cylindre, le tout saturé par des hydrogènes. La figure I.15 donne un exemple d'une telle structure comprenant 372 atomes de silicium et 272 atomes d'hydrogène. On peut dire d'une autre manière que



Figure I.15: Cristallite de 372 silicium entourés de 272 atomes d'hydrogène, formée de deux sphères reliées par un cylindre. Les sphères ont un diamètre de 1,9 nm. Le cylindre a un rayon de 0,5 nm et une longueur de 0,81 nm.

cette structure est l'assemblage en une molécule de deux atomes fictifs, caractérisés par la structure électronique des sphères calculée dans la partie 2 de ce chapitre. L'effet du cylindre entre les deux sphères est alors réduit au couplage par un potentiel V entre les fonctions des deux atomes fictifs. Etudions le cas extrêmement simplifié où chaque atome de cette molécule possède un seul niveau d'énergie. Si les deux atomes sont les mêmes, ou les sphères identiques, leur état se trouve à la même énergie,  $E_{atomique}$ . Les recouvrements entre les fonctions d'onde  $|\varphi_{atome\ 1}\rangle$  pour le premier atome et  $|\varphi_{atome\ 2}\rangle$  pour le second sont négligés. Rapprochons les deux atomes pour former la molécule. Si le couplage entre les deux atomes n'apporte qu'une faible perturbation au système initial, la fonction de la

### 32

#### 4 Effets du couplage entre deux cristallites

molécule peut s'écrire comme une combinaison linéaire des fonctions atomiques :

$$|\varphi_{mol\acute{e}cule}\rangle = a_1|\varphi_{atome\ 1}\rangle + a_2|\varphi_{atome\ 2}\rangle \tag{I.11}$$

Dans cette base atomique, le hamiltonien de la molécule s'écrit :

$$H = H_1 + H_2 + V = \begin{bmatrix} |\varphi_{atome\ 1}\rangle & |\varphi_{atome\ 2}\rangle \\ E_{atomique\ + s} & \beta \\ \beta & E_{atomique\ + s} \end{bmatrix}$$
(I.12)

 $H_1$  et  $H_2$  sont les hamiltoniens des atomes 1 et 2 isolés et V est l'opérateur de couplage entre les deux atomes.

$$\beta = \langle \varphi_{atome 1} | V | \varphi_{atome 2} \rangle = \langle \varphi_{atome 2} | V | \varphi_{atome 1} \rangle$$

représente le couplage entre les deux fonctions et

$$s = \langle \varphi_{atome 1} | H_2 + V | \varphi_{atome 1} \rangle = \langle \varphi_{atome 2} | H_1 + V | \varphi_{atome 2} \rangle$$

le terme de décalage. Les deux états propres ont pour énergie :

$$E_{mol \acute{e}cule} = E_{atomique} + s \pm \beta \tag{I.13}$$



Figure I.16: Couplage entre deux états résonnants.

On reconnaît les deux états de la molécule, liant et antiliant. Lorsque les atomes sont différents, ce qui modélise le cas où les sphères n'ont pas la même taille, le hamiltonien devient :

$$H = \begin{bmatrix} |\varphi_{atome \ 1}\rangle & |\varphi_{atome \ 2}\rangle \\ E_{atome \ 1} + s_1 & \beta \\ \beta & E_{atome \ 2} + s_2 \end{bmatrix}$$
(I.14)

Sa diagonalisation donne les énergies propres :

$$E_{mol\ \acute{e}cule} = \frac{E_{atome\ 1} + E_{atome\ 2} + s_1 + s_2}{2} \pm \frac{\sqrt{\left(E_{atome\ 1} + s_1 - \left(E_{atome\ 2} + s_2\right)\right)^2 + 4\beta^2}}{2} \tag{I.15}$$

soit si  $E_{atome 1}$  est supérieur à  $E_{atome 2}$  (on suppose  $s_1 \approx s_2$ ) et si  $\beta$  est petit devant l'écart entre ces deux niveaux (c'est le cas pour des structures réalistes comme nous le verrons à la fin de ce paragraphe) :

$$E_{-} \approx E_{atome 2} + s_{2} - \frac{4\beta^{2}}{E_{atome 1} - E_{atome 2}}$$

$$E_{+} \approx E_{atome 1} + s_{1} + \frac{4\beta^{2}}{E_{atome 1} - E_{atome 2}}$$
(I.16)



Figure I.17: Couplage entre deux états non-résonnants.

La conclusion est la même dans les deux cas, symétrique ou dissymétrique : le couplage entre les deux sphères par l'intermédiaire du cylindre diminue la bande interdite. Evidemment, l'effet du couplage n'est pas aussi simple. Tout d'abord parce que si le couplage entre les deux sphères est généralement faible, lorsque  $\beta$  devient du même ordre de grandeur que l'écart entre les niveaux des sphères, ceux-ci se mélangent et le décalage accompagné d'une levée de dégénérescence n'est plus visible. Ensuite parce qu'à cause du haut degré de symétrie des sphères, les niveaux de départ sont souvent dégénérés. Etudions l'exemple du sommet de la bande de valence. Pour une sphère, c'est un niveau trois fois dégénéré de type  $T_1$  ou  $T_2$ , comme nous l'avons vu dans la partie 2 de ce chapitre. Prenons le cas, plus simple, d'un triplet  $T_2$ . Les fonctions des trois états sont identifiables à des orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ . Lorsque l'on assemble deux sphères par un cylindre, la direction x de l'axe se particularise : les orbitales  $p_x$  de chaque sphère ne sont plus équivalentes aux orbitales  $p_y$  et  $p_z$ . Par contre, ces deux dernières restent équivalentes entre elles. Le couplage des deux groupes de fonctions se réduit donc au couplage fort des fonctions  $p_{x1}$  et  $p_{x2}$  pointant l'une vers l'autre et au couplage faible de l'ensemble  $p_{y1}$ ,  $p_{z1}$ et de l'ensemble  $p_{y2}$ ,  $p_{z2}$  (figure I.18). Ces raisonnements qualitatifs sont étayés par le calcul des niveaux électroniques de la structure complète (les deux sphères plus le cylindre) suivant la méthode CLOA (partie 2 de ce chapitre). Cette structure ne possède pas la symétrie  $T_d$  comme les sphères, mais la symétrie  $D_{2d}$  au mieux lorsque les deux sphères ont la même taille et sont toutes les deux centrées sur un atome de silicium (ce dernier point est toujours vrai dans les structures que nous avons construites : la longueur du pont est choisie de manière à ce que les centres des deux sphères soient sur un atome de silicium).

#### 4 Effets du couplage entre deux cristallites



Figure I.18: Couplage entre deux états de symétrie  $T_1$ .

L'écriture du hamiltonien dans la base des représentations irréductibles n'est plus aussi avantageuse : le nombre de blocs à diagonaliser diminue, leur dimension augmente donc. C'est pourquoi nous avons préféré diagonaliser le hamiltonien en utilisant une méthode de Lanczos améliorée, qui permet d'obtenir quelques énergies propres au voisinage d'une valeur spécifiée. Les valeurs propres obtenus par les deux méthodes sont identiques au moins jusqu'à la sixième décimale pour les petites sphères, la méthode de Lanczos n'étant pas compétitive pour les sphères de grand diamètre. En ce qui concerne les deux sphères reliées par un pont, elle nous a permis d'étudier des systèmes ayant jusqu'à 1787 atomes de silicium entourés de 812 atomes d'hydrogène.

La figure I.20 donne les premiers niveaux de la bande de conduction d'une structure symétrique lorsque le rayon du cylindre varie. Comme prévu, dès que le cylindre existe (pour un rayon supérieur ou égal à 3 Å), les niveaux se décalent vers le bas et se séparent. La symétrie réduite de la structure totale par rapport à une sphère fait que seules les dégénérescences 1 et 2 existent pour un rayon supérieur à 2 Å : il n'y a plus de niveau de dégénérescence 3. La variation du couplage en fonction du rayon du cylindre est-elle correcte ? Lorsque les deux sphères sont isolées, la fonction d'onde d'un électron dans l'une ou l'autre de celles-ci est strictement confinée au volume de la sphère. Lorsque le pont est créé, le potentiel devient fini entre les deux sphères, situation tout à fait analogue au double puits suivant :

Figure I.19: Fonction d'onde dans chaque puits.



Lorsque l'électron a une énergie E inférieure à la barrière V dans le premier puits, sa fonction d'onde décroît exponentiellement dans la barrière. En effet, l'équation de Schrödinger dans l'approximation de la masse effective  $(m^*)$  s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + V = E \tag{I.17}$$

Figure I.20: Evolution des 12 premiers niveaux de la bande de conduction en fonction du rayon du cylindre (rc). Les sphères ont un diamètre identique de 1,9 nm et le cylindre a une longueur de 0,81 nm.



Sa solution est donc :

$$\varphi(x) = Ae^{-\alpha x} + Be^{\alpha x} \tag{I.18}$$

avec

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m^*(V-E)}}{\hbar}$$

Seule l'exponentielle décroissante a un sens physique. Le couplage entre les deux puits,  $\langle \varphi | V | \varphi \rangle$  est donc proportionnel à  $e^{-cste.l.\sqrt{\Delta V}}$ , l étant la longueur du cylindre et  $\Delta V$  la barrière correspondante. La figure I.20 montre bien que lorsque le rayon du cylindre augmente, ce qui se traduit par une diminution de la barrière  $\Delta V$ , le couplage augmente : les niveaux initialement confondus sont de plus en plus séparés. Lorsque le couplage devient comparable à l'écart entre les niveaux (à partir d'un rayon de 6 ou 7 Å), ceux-ci


Figure I.21: Evolution de la bande interdite en fonction du rayon du cylindre. Les sphères ont un diamètre identique de 1,9 nm et le cylindre a une longueur de 0,81 nm.

Figure I.22: Variation de la bande interdite en fonction du rayon du cylindre. Les sphères ont un diamètre identique de 1,9 nm et le cylindre a une longueur de 0,81 nm.



se mélangent et on ne peut plus suivre aussi facilement l'évolution de chaque niveau. La figure I.21 reprend la variation de la bande interdite de la même structure en fonction du rayon du cylindre. On y voit nettement la diminution causée par le couplage entre les deux sphères. La dépendance en fonction de la longueur est moins marquée. En effet, lorsque la longueur du cylindre diminue, le confinement augmente dans le cylindre. Le couplage est fonction de ces deux grandeurs et dans la gamme où l'on se situe les deux effets se compensent quasiment. Les deux dépendances sont regroupées sur la figure I.22.

Figure I.23: Evolution des 12 premiers niveaux de la bande de conduction en fonction du rayon du cylindre. La structure est dissymétrique : la première sphère a un diamètre de 1,7 nm, la seconde de 2,1 nm. Le cylindre a une longueur de 0,81 nm. Pour les rayons inférieurs à 3 Å (cylindre inexistant), les niveaux de chaque sphère sont différenciés : traits continus pour la grosse sphère et pointillés pour la petite.



Le spectre d'une structure dissymétrique en fonction du rayon du cylindre est tracé sur la figure I.23. Les niveaux solides et pointillés des premières valeurs de rayon appartiennent respectivement à la grosse (diamètre 2,1 nm) et à la petite sphère (diamètre 1,7 nm). L'écart entre les niveaux de bas de bande de chaque sphère est plus grand que le couplage, ce qui fait que les niveaux issus de chaque sphère restent groupés au moins jusqu'à un rayon de cylindre de 7 Å. Il est plus difficile d'estimer la valeur du couplage que dans le cas symétrique où il suffisait de prendre la moitié de l'écart entre deux niveaux initialement dégénérés.

## 5 Autres applications du modèle : Ge, SiGe

Le Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> poreux est obtenu selon la même procédure expérimentale que le silicium poreux<sup>37-39</sup>. Son étude est motivée par le désir de valider l'hypothèse du confinement quantique comme origine de la luminescence du silicium poreux. Il faudra pour cela que le changement dans l'énergie de luminescence soit conforme aux modifications de la structure électronique lors du passage de Si à Ge. Le tableau I.1 donne les énergies de bande interdite du silicium et du germanium. La bande interdite indirecte est plus faible dans le germanium que dans le silicium. Le confinement est-il plus petit ou plus grand ? L'approximation de la masse effective (équation I.5 page 26) prédit un confinement inversement proportionnel à la masse. La comparaison des masses effectives des électrons et des trous dans les deux matériaux (tableau I.2) ne permet cependant pas de résoudre le problème, certaines masses étant supérieures et d'autres inférieures.

Tableau I.1: Bande interdite indirecte et directe en  $\Gamma$  du silicium et du germanium à température ambiante. D'après la référence 40.

en eV	Si	Ge
Eind	1,12	0,66
$E_{\Gamma}$	4,13	0,80

Tableau I.2: Masses effectives des électrons et des trous dans le silicium et le germanium. D'après la référence 40.

en u.m.a.	Si	Ge
$m*_{e,\Gamma}$	1,03	0,04
$m*_{e,\perp}$	$0,19~(\Delta)$	0,08 (L)
$m*_{e,  }$	$0,92~(\Delta)$	1,57 (L)
$m*_{t,lourd}$	0,54	$0,\!28$
$m*_{t,léger}$	$0,\!15$	0,04

Nous avons calculé les énergies propres de cristallites de germanium et de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> avec x = 0.05; 0.2 et 0.5 de la même façon que pour le silicium (partie 2 de ce chapitre). Les paramètres du hamiltonien sont issus de la même source<sup>18</sup> et donnent une structure de bandes du matériau massif de qualité comparable à celle du silicium. Tout comme les cristallites de silicium, les cristallites de germanium conservent la symétrie  $T_d$  du matériau massif, ce qui permet l'usage de la décomposition dans la base des représentations irréductibles. En ce qui concerne le SiGe, un premier calcul est réalisé en construisant une cristallite d'atomes fictifs. Les paramètres du hamiltonien de ce système sont écrits en pondérant par 1-x les paramètres du silicium et par x ceux du germanium. Une structure moyenne est alors modélisée. Cette cristallite conserve encore la symétrie  $T_d$ . Ce n'est



Figure I.24: Energie de bande interdite en fonction de la taille de cristallites sphériques de  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ . Comparaison entre le calcul avec un seul type d'atome aux propriétés moyennes ( $\diamond$ ) et une répartition aléatoire des deux types d'atomes (+).

Figure I.25: Spectres de photoluminescence de  $Si_{1-x}Ge_x$ pour x = 0; 0,05 et 0,2. D'après M. Schoisswohl et al.<sup>37</sup>





Figure I.26: Bande interdite en fonction de la taille de cristallites sphériques de Si ( $\bigcirc$ ), Ge ( $\Box$ ),  $Si_{0,95}Ge_{0,05}$  ( $\triangle$ ),  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  (+) et  $Si_{0,5}Ge_{0,5}$  (\*).



Figure I.27: Bande interdite de cristallites de  $Si_{1-x}Ge_x$  pour plusieurs tailles repérées dans les 5 cas par les énergies de bande interdite de la cristallite de silicium (valeurs relatives).

pas le cas dans notre deuxième calcul où la cristallite est formée en plaçant aléatoirement les atomes de Si et Ge sur les nœuds du réseau de type diamant, avec une probabilité respectivement égale à 1 - x et x. La première méthode permet d'obtenir les énergies de plus grosses cristallites mais ne rend pas compte de l'effet du désordre. L'énergie de bande interdite obtenue par chacune des deux méthodes est représentée sur la figure I.24 pour Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>. Il n'y a pas de différence flagrante entre les deux. Par contre, comme le calcul par la première méthode peut être effectué pour des plus grosses cristallites, c'est celui-ci qui sera présenté pour les calculs d'énergie qui vont suivre. Nous verrons dans la partie 2 du chapitre II que l'effet du désordre sur les temps de recombinaison radiative est plus visible.

Les spectres de photoluminescence du silicium poreux, du Si<sub>0,95</sub>Ge<sub>0,05</sub> et du Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> poreux sont donnés sur la figure I.25. Le maximum de luminescence se situe à environ 1,95 eV pour le silicium. Pour le  $Si_{1-x}Ge_x$ , les deux spectres sont décalés vers les basses énergies. L'intensité de la luminescence diminue lorsque le pourcentage de germanium passe de 5 à 20 mais l'énergie du maximum reste constante : 1,75 eV. La variation calculée de la bande interdite des cristallites de  $Si_{1-x}Ge_x$  se trouve sur la figure I.26. Ces résultats sont repris sous une autre forme (figure I.27) : on y voit des valeurs relatives de la bande interdite de cristallites de  $Si_{1-x}Ge_x$  pour différents pourcentages de germanium. Contrairement aux mesures, la bande interdite semble quasiment constante pour les petites valeurs de x : l'énergie varie peu par rapport au silicium pur. Cependant, les informations sur la structure de la couche poreuse de SiGe sont insuffisantes. Il n'est donc pas possible d'éliminer l'hypothèse d'un changement dans la taille moyenne de la structure poreuse. Récemment, des nanocristaux de germanium dans un oxyde ont été réalisés<sup>42</sup> : les mesures d'absorption montrent que la bande interdite varie en fonction de la taille des cristallites. La comparaison avec ces données expérimentales sera probablement plus constructive.

La bande interdite à un électron que nous avons calculée pour des nanocristallites sphériques est en accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes de calcul. L'énergie de recombinaison d'un exciton qui a été déduite de ce calcul reproduit l'énergie d'absorption dans le silicium poreux. Ceci est un bon point en faveur de l'hypothèse du confinement quantique pour expliquer la luminescence de ce matériau. Une structure formée de deux cristallites reliées par un cylindre a permis une étude simplifiée de l'influence sur la bande interdite du couplage entre cristallites tel qu'il existe dans le silicium poreux. Pour des dimensions réalistes, l'effet est faible. Enfin, la méthode de calcul a été appliquée à des cristallites de germanium et de SiGe.

# Bibliographie

- <sup>1</sup> R. L. Smith, S. D. Collins, J. Appl. Phys. **71**, R1 (1992).
- <sup>2</sup> S. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, T. Heinrich, J. Fricke, M. Arntzen, W. Theiß, Thin Solid Films 255, 115 (1995).
- <sup>3</sup> D. Thomas, http://www.chembio.uoguelph.ca/thomas/poster3/pos3pg3.htm (1995).
- <sup>4</sup> P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead, J. Condens. Matter 5, L91 (1993).
- <sup>5</sup> R. T. Collins, P. M. Fauchet, M. A. Tischler, *Physics Today* 50, 24 (1997).
- <sup>6</sup> R. Hérino, J.-C. Vial, La Recherche 24, 1228 (1993).
- <sup>7</sup> L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
- <sup>8</sup> A. G. Cullis, L. T. Canham, G. M. Williams, P. W. Smith, O. D. Dosser, J. Appl. Phys. **75**, 493 (1994).
- <sup>9</sup> H. Koyama, N. Koshida, à paraître dans Solid State Comm.
- <sup>10</sup> C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, Phys. Rev. B 48, 11024 (1993).
- <sup>11</sup> J.-C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, *Phys. Rev. B* **45**, 14171 (1992).
- <sup>12</sup> C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, R. Greef, J. Phys. C : Solid State Phys. 17, 6535 (1984).
- <sup>13</sup> M. Stutzmann, M. S. Brandt, M. Rosenbauer, H. D. Fuchs, S. Finkbeiner, J. Weber, P. Deak, J. Lumin. 57, 321 (1993).
- <sup>14</sup> F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, J. Lumin. 57, 271 (1993).
- <sup>15</sup> J. C. Slater, G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).

- <sup>16</sup> P. B. Allen, J. Q. Broughton, A. K. McMahan, Phys. Rev. B 34, 859 (1986).
- <sup>17</sup> J.-P. Proot, C. Delerue, G. Allan, Appl. Phys. Lett. **61**, 1948 (1992).
- <sup>18</sup> C. Tserbak, H. M. Polatoglou, G. Theodorou, Phys. Rev. B 47, 7104 (1993).
- <sup>19</sup> N. Troullier, J. L. Martins, Solid State Comm. **74**, 613 (1990).
- <sup>20</sup> C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, Phys. Rev. Lett. 76, 3038 (1996).
- <sup>21</sup> M. Hulin, O. Betbeder, Théorie des groupes appliquée à la physique (Les éditions de physique, 1991).
- <sup>22</sup> M. Voos, P. Uzan, C. Delalande, G. Bastard, Appl. Phys. Lett. **61** 1213 (1992).
- <sup>23</sup> C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, à paraître dans Light Emission in Solids, édité par D. J. Lockwood (Academic Press).
- <sup>24</sup> B. Delley, E. F. Steigmeier, Appl. Phys. Lett. 67, 2370 (1995).
- <sup>25</sup> L.-W. Wang, A. Zunger, J. Chem. Phys. **100**, 2394 (1994).
- <sup>26</sup> J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure Vol. 1 et 2 (McGraw-Hill, City, 1960).
- <sup>27</sup> M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan, Phys. Rev. Lett. 74, 3415 (1995).
- <sup>28</sup> E. Martin, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, Phys. Rev. B 50, 18258 (1994).
- <sup>29</sup> K. Leung, K. B. Whaley, soumis à Phys. Rev. B.
- <sup>30</sup> L. J. Sham, T. M. Rice, Phys. Rev. **144**, 708 (1966).
- <sup>31</sup> R. S. Knox, Solid State Physics, Supplement 5, édité par F. Seitz, D. Turnbull (Academic, City, 1963).
- <sup>32</sup> F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, New York, 1963).
- <sup>33</sup> S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y.-H. Xie, F. M. Ross, T. D. Harris, W. L. Brown, Y. J. Chabal, L. E. Brus, P. H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2648 (1994).
- <sup>34</sup> D. J. Lockwood, Solid State Comm. **92**, 101 (1994).
- <sup>35</sup> P. M. Fauchet, Porous silicon: Formation mechanisms, properties, and device applications, Proceedings of ECS (Montreal, 1997).

- <sup>36</sup> M. Ehbrecht, B. Kohn, F. Huisken, M. A. Laguna, V. Paillard, à paraître dans Phys. Rev. B.
- <sup>37</sup> M. Schoisswohl, J.-L. Cantin, M. Chamarro, H. J. von Bardeleben, T. Morgenstern,
  E. Bugiel, W. Kissinger, R. C. Andreu, *Phys. Rev. B* 52, 11898 (1995).
- <sup>38</sup> A. Ksendzov, R. W. Fathauer, T. George, W. T. Pike, R. P. Vasquez, A. P. Taylor, Appl. Phys. Lett. 63, 200 (1993).
- <sup>39</sup> S. Gardelis, J. S. Rimmer, P. Dawson, B. Hamilton, R. A. Kubiak, T. E. Whall, E. H. C. Parker, Appl. Phys. Lett. 59, 2118 (1991).
- <sup>40</sup> O. Madelung, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Physics of Group IV Elements and III-V Compounds Vol. 17, Sousvol. A, Group III, (Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1982).
- <sup>41</sup> J. von Behren, T. van Buuren, M. Zacharias, E. H. Chimowitz, P. M. Fauchet, à paraître.
- <sup>42</sup> J. H. Simmons, communication privée.

Bibliographie

# Chapitre II

# Vie et mort des porteurs créés dans une cristallite

Dans ce chapitre, nous nous penchons sur le destin d'un électron dans une cristallite de silicium, seul ou formant une paire avec un trou, et plus précisément sur les phénomènes qui peuvent le(s) faire disparaître de cette cristallite. On en distingue de deux types : radiatif et non-radiatif. La première partie présente les informations que l'on peut extraire des mesures expérimentales. Le processus de recombinaison radiative intervient en présence d'un trou : les deux porteurs se recombinent et un photon est créé, qui absorbe l'énergie libérée lors de la recombinaison. L'étude de ce phénomène fera l'objet de la deuxième partie. Les processus de recombinaison n'entraînant pas d'émission de lumière sont nombreux. Les observations expérimentales nous conduiront à nous intéresser à deux d'entre eux : la recombinaison par effet Auger (troisième partie) et la transition entre cristallites par effet tunnel (quatrième partie).

# 1 Caractéristiques expérimentales des temps de vie

La mesure du temps de vie de la photoluminescence fournit des informations à la fois sur le temps de recombinaison radiative et sur le temps de recombinaison non-radiative. En effet, la luminescence dure tant qu'il y a des porteurs susceptibles de se recombiner radiativement. Si l'on note  $W_R$  et  $W_{NR}$  les probabilités par unité de temps des recombinaisons respectivement radiative et non-radiative, le taux de disparition des porteurs par unité de temps est égal à  $W_R + W_{NR}$ . D'où l'expression du temps de vie  $\tau$ :

$$\tau = \frac{1}{W_R + W_{NR}} \tag{II.1}$$

La figure II.1 montre l'allure de l'intensité de photoluminescence en fonction du temps. On y voit la contribution de la luminescence bleue, pendant un temps très court de l'ordre



Figure II.1: Déclin de la photoluminescence d'un échantillon de porosité égale à 80%. Figure extraite de la référence 1.

de 100 ns. Un deuxième régime suit pendant lequel la décroissance de l'intensité continue, ce qui nous amène à des temps de quelques dizaines à quelques centaines de  $\mu$ s. Cette allure lui vaut le nom d'exponentielle étirée. Elle est tout à fait typique d'une grande distribution de temps de vie<sup>1</sup>.

L'étude couplée de l'intensité de photoluminescence et du temps de vie permet d'accéder séparément aux valeurs de  $W_R$  et  $W_{NR}$ . En effet, l'intensité émise est proportionnelle au nombre d'électrons photocréés qui se recombinent radiativement et s'exprime donc sous la forme :

$$I_{PL} \propto \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} \tag{II.2}$$

Comme on ne connaît pas le coefficient de proportionnalité, on ne peut pas connaître la valeur exacte des deux taux de recombinaison. Par contre, on pourra suivre leur évolution, par exemple en fonction de la température. La figure II.2 extraite de la référence 2 donne la variation du temps de vie et de l'intensité de photoluminescence en fonction de la température. Le comportement de l'intensité de la luminescence est différent à basse et



Figure II.2: Temps de vie  $(\Box)$  et intensité (\*, détectée à 700 nm) de la photoluminescence en fonction de la température. L'échantillon, de 65 % de porosité, a été oxydé anodiquement. Les lignes joignant les points ne sont qu'un guide pour les yeux.



Figure II.3: Temps de vie radiatif ( $\Box$ ) à basse température. Le temps de vie radiatif calculé à partir du modèle à 2 niveaux est tracé en ligne continue. Les paramètres sont  $\tau_1 = 25 \text{ ms}, \tau_2 = 22 \mu \text{s}$  et  $\Delta E = 10 \text{ meV}$ .

haute température : lorsque la température augmente, l'intensité augmente d'abord puis diminue, et la limite entre les deux régimes se situe aux alentours de 200 K. A haute température, l'intensité et le temps de vie de la luminescence ayant la même variation, on en déduit que le taux de recombinaison radiative est constant. La forte dépendance en température est donc due à la variation de  $W_{NR}$  qui doit être supérieur à  $W_R$  pour que l'effet soit visible.  $\tau$  et  $I_{PL}$  sont alors donnés à une constante près par  $1/W_{NR}$ . A basse température, la diminution de l'intensité lumineuse lorsque la température décroît ne peut s'expliquer que par une dépendance de  $W_R$  avec la température. Le temps de recombinaison radiative peut être directement obtenu car,  $W_{NR}$  étant faible,  $\tau$  est donc égal à  $1/W_R$ . La figure II.3 donne ce temps radiatif à basse température.

Quelle est l'origine de cette dépendance en température du taux de recombinaison radiative ? L'explication proposée<sup>2,3</sup> est une augmentation de l'énergie d'échange dans les nanostructures de silicium qui forment le silicium poreux. En première approximation, c'est l'énergie qui sépare les deux premiers niveaux excitoniques (figure II.4). Le premier

Figure II.4: Spectre excitonique simplifié, montrant le niveau fondamental et les deux premiers niveaux excités séparés par l'énergie d'échange  $\Delta E$ . S=0 S=0 T<sub>1</sub>>> T<sub>2</sub><<

niveau trois fois dégénéré a un spin total S = 1, somme des spins de l'électron et du trou, alors que le second niveau correspond au spin S = 0. Ces quatre états sont formés à partir des quatre excitations qui requièrent le minimum d'énergie pour former un exciton : un électron, dont le spin peut être  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  a été excité dans la bande de conduction et au sommet de la bande de valence se trouve maintenant un trou de spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ . Or le niveau fondamental ayant un spin total nul, la recombinaison radiative à partir du niveau 1 est interdite. Le couplage spin-orbite rend possible mais très lente la recombinaison du niveau 1 vers le fondamental :  $\tau_2 \ll \tau_1$ . Dans le silicium massif, l'énergie d'échange  $\Delta E$  est très faible :  $< 0,15 \text{ meV}^4$ . On ne voit donc pas l'effet du niveau 1 sur les temps de recombinaison. Si le confinement quantique augmente l'écart entre les niveaux 1 et 2, alors on peut penser que l'effet de  $\tau_1$  sera visible. En effet,  $W_R$  s'écrit dans ce modèle :

$$W_R = \frac{p_1}{\tau_1} + \frac{p_2}{\tau_2} \tag{II.3}$$

où les probabilités d'occupation  $p_1$  et  $p_2$  sont exprimées selon la statistique de Boltzmann :

$$p_i = g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

 $g_i$  étant la dégénérescence du niveau. L'exciton se trouvant dans l'un ou l'autre niveau,  $p_1 + p_2 = 1$ , ce qui permet d'exprimer  $W_R$  sous la forme :

$$W_R = \left[\frac{g_2}{\tau_2} + \frac{g_1}{\tau_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right] / \left[g_2 + g_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right]$$
(II.4)

La figure II.3 montre que cette expression permet d'expliquer la variation des temps radiatifs mesurés avec des valeurs tout à fait raisonnables :  $\tau_1 = 25 \text{ ms}, \tau_2 = 22 \mu \text{s}$  et  $\Delta E = 10 \text{ meV}$ .

La validation de ce modèle se fera en 2 étapes : d'abord la justification du modèle simple à 2 niveaux avec des temps de recombinaison très différents pour chacun des niveaux. Ce sera l'objet de la partie suivante, grâce au calcul du temps de recombinaison radiatif. Puis il sera nécessaire d'estimer l'écart entre les deux niveaux et son évolution en fonction de la taille de la cristallite de silicium dans laquelle l'exciton se trouve.

## 2 Recombinaison radiative d'une paire électron-trou

#### 2.1 Expression générale du taux de recombinaison radiative

Considérons de manière générale la transition d'un état *i* vers un état *f* d'un système quantique de hamiltonien  $H_0$  sous l'effet d'une perturbation V. En l'absence de V, la solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est écrite comme une combinaison linéaire d'ondes stationnaires construites à partir des états propres de  $H_0$  définis par  $H_0\phi_n = \epsilon_n\phi_n$ . Cela donne :

$$\Phi_0(t) = \sum_n a_n^0(t)\phi_n \exp\left(-i\frac{\epsilon_n t}{\hbar}\right)$$
(II.5)

Ceci suggère de construire la fonction du système perturbé  $\Phi(t)$  à partir des états propres de  $H_0$  sur le même schéma. La perturbation est appliquée à partir de t = 0, instant où le sytème est dans l'état *i*. Pour  $t \ge 0$ , l'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit :

$$i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial t} = (H_0 + V)\Phi \tag{II.6}$$

La connaissance des coefficients  $a_k(t)$  pour  $k \neq i$  peut nous être donnée en projetant  $\Phi(t)$  sur  $\phi_k$ . Au premier ordre, c'est-à-dire en remplaçant les  $a_n(t)$  dans l'intégrale par

Chap. II Vie et mort des porteurs créés dans une cristallite

 $a_n^0(t) = a_n^0(0) = \delta_{n,i}$ , on obtient<sup>5</sup> :

$$a_{k}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{0}^{t} \langle \phi_{k} | V | \phi_{i} \rangle \exp\left(i\frac{(\epsilon_{k} - \epsilon_{i})t'}{\hbar}\right) dt'$$
(II.7)

La probabilité que le système soit dans l'état f du système non-perturbé est  $P_{i\to f} = |a_f(t)|^2$ . L'expression de  $P_{i\to f}(t)$  se simplifie dans notre cas, la perturbation étant sinusoïdale :  $V = V_0 \sin(\omega t)$ . On peut alors sortir l'élément  $\langle \phi_k | V_0 | \phi_i \rangle$  de l'intégrale. Pour t suffisamment grand, la probabilité de transition par unité de temps  $W_{i\to f}$  est donnée par :

$$W_{i \to f} = \frac{P_{i \to f}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_k | V_0 | \phi_i \rangle|^2 \,\delta(\hbar\omega \pm (\epsilon_f - \epsilon_i)) \tag{II.8}$$

 $\delta$  désigne la fonction Dirac, indiquant la conservation de l'énergie totale. Le signe  $\pm$  traduit les deux transferts d'énergie autorisés, l'absorption ou l'émission de l'énergie de la perturbation. Cette relation est connue sous le nom de règle d'or de Fermi. Une expression similaire est obtenue dans le cas d'une perturbation indépendante du temps.

Comment s'applique cette règle dans le cas d'une transition optique ? Le traitement se fait généralement dans l'approximation semi-classique, dans laquelle le champ électromagnétique est traité classiquement alors que le système atomique est traité, comme nous l'avons fait jusqu'ici, suivant la mécanique quantique. Soit  $\vec{A} = \vec{A_0}e^{i(\vec{q}.\vec{r}-\omega t)}$  le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique, où  $\vec{q}$  est le vecteur d'onde. L'interaction entre le champ électromagnétique et une particule chargée se traduit par la perturbation<sup>6</sup>:

$$V = \frac{e}{mc}\vec{A}.\vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2$$
 (II.9)

où e et m sont respectivement la charge et la masse de la particule et c la vitesse de la lumière. Le second terme, d'ordre 2, est souvent négligeable. Si on s'affranchit des constantes, le terme entre crochets de l'équation II.8 s'écrit  $\langle \phi_k | e^{i\vec{q}.\vec{r}}.\vec{p} | \phi_i \rangle$ . La longueur d'onde de la lumière est de l'ordre de quelques dizièmes de  $\mu m$ : la variation du terme  $e^{i\vec{q}.\vec{r}}$  est donc négligeable dans la zone de taille nanométrique où les fonctions d'onde du système sont non-nulles. Après quelques manipulations<sup>6</sup> et la prise en compte de l'indice du milieu dans le cas d'un matériau diélectrique, on obtient finalement la probabilité de recombinaison radiative d'un exciton par unité de temps :

$$W_{R}^{exc} = \frac{16\pi^{2}ne^{2}}{3h^{2}m^{2}c^{3}} \left( E_{exc}^{i} - E_{exc}^{f} \right) |\langle \Psi_{exc}^{f}| p |\Psi_{exc}^{i} \rangle|^{2}$$
(II.10)

Les notations sont identiques à celle de la partie 3 du premier chapitre. Or les fonctions propres excitoniques ont été obtenues dans cette partie sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions propres à un électron. Il semble donc naturel de s'intéresser dans un premier temps à la probabilité de recombinaison d'un électron de la bande de conduction vers un trou de la bande de valence en utilisant les résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron.

#### 2.2 Calcul utilisant les états propres à un électron

Dans ce cas, le taux de recombinaison s'écrit :

$$W_{i \to j} = \frac{16\pi^2 n e^2}{3h^2 m^2 c^3} (E_i^c - E_j^v) |\langle \psi_i^c | p | \psi_j^v \rangle|^2$$
(II.11)

L'élément de matrice du moment  $|\langle \psi_i^c | p | \psi_j^v \rangle|^2$  est développé dans la base des liaisons fortes et le calcul est réalisé en remplaçant les orbitales atomiques par des gaussiennes<sup>7,8</sup>. Des expériences d'ellipsométrie<sup>9</sup> et d'absorption optique<sup>10</sup> ont montré que l'indice de réfraction diminue lorsque la porosité du matériau augmente. Nous avons choisi la valeur n = 1,33donnée dans la référence 10 pour une porosité égale à 74%. Le taux de recombinaison ainsi obtenu est donné sur la figure II.5 en fonction de l'énergie de bande interdite de la cristallite<sup>11</sup>. Il y a deux origines à la grande dispersion des temps de recombinaison radiative. Tout d'abord, la symétrie de l'extremum de chaque bande varie d'une cristallite à l'autre (partie 2 du premier chapitre). L'élément matriciel de l'équation II.11 est très sensible à ces changements de symétrie et certaines transitions sont même interdites. D'autre part, ce même élément est proportionnel au recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou dans l'espace réciproque. Or ce recouvrement est une fonction sinusoïdale des diamètres des cristallites et varie fortement entre deux tailles voisines<sup>12</sup>.

Les effets de la température sont inclus pour obtenir le taux de recombinaison radiative à 300 K (figure II.6) grâce à une moyenne thermique des temps de recombinaison entre premiers niveaux des bandes :

$$\langle W \rangle = \left[ \sum_{i,j} W_{i \to j} \exp\left(-\frac{E_i^c - E_j^v}{kT}\right) \right) / \left[ \sum_{i,j} \exp\left(-\frac{E_i^c - E_j^v}{kT}\right) \right]$$
(II.12)

La dispersion est plus faible qu'à température nulle, car le premier effet disparaît : par exemple dans la bande de conduction, on a vu que les 6 premiers niveaux se regroupent en trois niveaux  $T_2$ , deux niveaux E et un niveau  $A_1$ . Les niveaux s'alternent en bas de bande, mais si on les prend tous, il n'y aura plus de changement du temps de recombinaison lié à une symétrie en particulier.

De l'analyse de ces deux figures, il ressort que la recombinaison radiative est efficace lorsque la bande interdite est supérieure à 2,3 eV (ce qui correspond à un diamètre inférieur à 2,5 nm). Le temps de recombinaison est alors inférieur à 100  $\mu$ s. C'est un résultat très prometteur pour l'avenir du silicium dans le domaine de l'optique, à condition que la taille des cristallites soit très petite. Lorsque cette taille augmente, le taux de recombinaison décroît brutalement : on s'approche du taux de recombinaison radiative du silicium massif



Figure II.5: Temps de recombinaison radiative d'une paire électron-trou non-corrélée à 0 K.



Figure II.6: Temps de recombinaison radiative d'une paire électron-trou non-corrélée à 300 K ( $\circ$ ). Les points  $\bullet$  sont issus de la mesure des temps de vie de la photoluminescence d'un échantillon de 65% de porosité.

qui est nul sans l'intervention d'un phonon, vue la nature indirecte de sa bande interdite. La recombinaison radiative devient alors très inefficace.

Des mesures du temps de vie de la photoluminescence à température ambiante<sup>1,13</sup> ont également été reportées sur la figure II.6. Les taux de recombinaison calculés sont plus faibles que ceux qui sont déduits de la mesure. Il y a en moyenne un écart d'un à deux ordres de grandeur. Cet écart est plus important lorsque les énergies sont inférieures à 2 eV. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à 300 K, la recombinaison radiative assistée par phonons devient prépondérante et que la recombinaison non-radiative peut être plus efficace et c'est alors elle qui va fixer le temps de vie de la luminescence. Si il est sûr que le taux de recombinaison radiative dans les nanocristallites est supérieur à celui du silicium massif, ce qui permet une luminescence visible, le temps de vie semble par contre fixé par les recombinaisons radiatives assistées par phonon et les recombinaisons non-radiatives. L'allure en exponentielle étirée de l'intensité de luminescence vient d'une distribution de temps de vie radiatifs et non-radiatifs.



Figure II.7: Structures de bandes calculées en CLOA (paramètres identiques à ceux utilisés pour les cristallites) au voisinage de la bande interdite.

Un temps de recombinaison élevé n'est pas un avantage si l'on souhaite des applications optoélectroniques : une modulation, par exemple, demande un temps de réponse très rapide. C'est la seconde raison qui motive l'étude du germanium et du SiGe poreux, la première a été donnée dans la partie 5 du premier chapitre. En effet, si l'on compare la bande de conduction du silicium et du germanium (figure II.7), on observe une différence primordiale dans notre cas : la bande interdite directe en  $\Gamma$  est beaucoup plus grande pour le silicium : 4,1 eV que pour le germanium : 0,8 eV. Les états quantifiés de plus basse énergie des électrons de conduction dans la cristallite sont construits à partir des états de plus basse énergie du matériau massif, donc de bas de bande de conduction. Ces états comprennent l'état direct pour le germanium, mais pas pour le silicium car il se situe à



Figure II.8: Taux de recombinaison radiative calculé pour le silicium (O) et le germanium(\*).



Figure II.9: Taux de recombinaison radiative calculé pour le  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  (+, atome moyen,  $\triangle$ , Si et Ge aux nœuds du réseau cristallin).

plus haute énergie. On espère donc que le passage du silicium au germanium (ou au SiGe car il est plus facile d'en épitaxier une couche épaisse sur du silicium que le germanium) permettra de diminuer le temps de vie de la photoluminescence.

Nous avons calculé les temps de recombinaison radiative dans le germanium de la même manière que pour le silicium. Les résultats sont donnés sur la figure II.8. La dispersion des points est de même amplitude pour les deux matériaux, mais la recombinaison dans le germanium est à peu près dix fois plus rapide. Pour les grosses cristallites (petites énergies de bande interdite), il semble que la nature indirecte de la bande interdite apparaisse d'abord pour le silicium puis pour de plus grosses tailles pour le germanium. La variation est donc conforme à ce qui a été prédit. Les mêmes calculs pour le SiGe sont donnés pour permettre la comparaison avec les conclusions expérimentales de la référence 14. On voit sur la figure II.9 les temps de recombinaison radiative calculés à partir des deux systèmes d'états propres que nous avons construits pour étudier le  $Si_{1-x}Ge_x$  (partie 5 du premier chapitre). Les points obtenus avec la méthode de l'atome moyen sont beaucoup moins dispersés : le désordre résultant de l'attribution aléatoire d'un atome de silicium ou de germanium à chaque site du réseau cristallin n'apparaît pas, on ne voit que l'effet moyen. Ces points restent dans la même plage de valeurs que les taux radiatifs du silicium et du germanium. Les mesures extraites de la référence 14 sont reportées sur la figure II.10. Elles donnent donc une diminution d'environ un facteur 50 du temps de

Figure II.10: Temps de vie mesurés de la luminescence du SiGe extraits de la référence 14, à 1,74 eV ( $\bigcirc$ ) et 1,97 eV ( $\square$ ) et temps de recombinaison radiative calculés pour une énergie comprise entre 1,7 et 1,8 eV (- - - ) et entre 1,9 et 2 eV (-).



vie de la luminescence lorsque l'on passe du silicium poreux au  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  poreux. Les calculs donnent au maximum un facteur 5, qui ne peut pas expliquer le facteur 50 observé expérimentalement. La figure II.10 met en évidence la faible variation du temps de recombinaison radiative calculé en regard du temps de vie mesuré pour deux énergies de luminescence.

La conclusion qui ressort de ces calculs est donc que l'effet est trop faible pour que le

SiGe poreux soit plus intéressant pour les applications. La nature indirecte de la bande interdite du silicium comme du germanium reste prépondérante.

#### 2.3 Recombinaison d'un exciton

#### 2.3.1 Dans une cristallite sphérique

Le temps de recombinaison d'une paire électron-trou liés pour former un exciton peut être obtenu grâce à l'écriture des fonctions propres excitoniques dans la base des solutions de l'équation de Schrödinger à un électron. Le taux de recombinaison est alors :

$$W_{R}^{exc} = \frac{16\pi^{2}ne^{2}}{3h^{2}m^{2}c^{3}} \left( E_{exc}^{i} - E_{exc}^{f} \right) \left| \sum_{i,j} a_{i,j} \langle \psi_{i}^{c} | p | \psi_{j}^{v} \rangle \right|^{2}$$
(II.13)

Le calcul est ensuite répété pour chaque état initial, un des états excitoniques, l'état final restant l'état fondamental du système. Le temps de recombinaison pour chaque température est obtenu grâce à une moyenne thermique de la même manière que pour les porteurs non-corrélés (équation II.12). Cette méthode de calcul a permis d'accorder avec succès les déterminations théorique et expérimentale de l'énergie d'échange dans des cristallites sphériques de CdS<sup>15</sup>.

La figure II.11 représente les premiers niveaux excitoniques en fonction de la bande interdite excitonique. Pour chaque cristallite sphérique, le premier niveau excitonique est pris comme origine en énergie. Chaque niveau est repéré par un point dont la taille est proportionnelle au logarithme de la probabilité de recombinaison radiative de ce niveau vers le fondamental à 0 K : un gros point indique donc un niveau à partir duquel l'émission d'un photon est très probable. Grâce à cette figure, on peut tout d'abord constater que la recombinaison à partir du niveau le plus bas n'est pas interdite, même si elle est faible. Ceci est un effet du couplage spin-orbite qui a été inclus dans le calcul. Les temps de recombinaison correspondants sont au minimum de l'ordre de la seconde. Les niveaux d'énergie supérieure ayant une probabilité de recombinaison radiative non-négligeable sont nombreux. Le résultat obtenu n'est pas du tout celui que le modèle à deux niveaux de la partie 1 de ce chapitre prévoit, c'est-à-dire un second niveau excitonique d'où la recombinaison est très efficace, séparé du premier niveau par l'énergie d'échange  $\Delta E$ . La probabilité de recombinaison radiative du second niveau est rarement très supérieure à celle du premier niveau. De plus, l'énergie séparant le niveau le plus bas du premier niveau à partir duquel la recombinaison est beaucoup plus facile varie d'une taille à l'autre.

#### 2 Recombinaison radiative d'une paire électron-trou



Figure II.11: Niveaux excitoniques en fonction de l'énergie de la bande interdite dans des cristallites sphériques. Ces niveaux sont repérés par des points dont la taille est proportionnelle au logarithme de la probabilité de recombinaison radiative à 0 K.

Ce dernier point peut également être mis en évidence grâce à la manipulation suivante. La figure II.12 représente le temps de recombinaison radiative calculé en fonction de la température pour une cristallite de diamètre 3,6 nm, dont la bande interdite excitonique vaut 1,53 eV. La variation obtenue est tout à fait comparable à celle de la figure expérimentale II.3, mais les temps calculés sont beaucoup plus élevés. La courbe en pointillés représente un ajustemement de cette variation selon la formule II.4 développée dans le cadre du modèle à deux niveaux. Les paramètres obtenus sont  $\Delta E = 8,2 \text{ meV}, \tau_1 = 36 \text{ s}$ et  $\tau_2 = 5,0 \text{ ms}$ . Ce procédé, qui permet d'extraire ces trois valeurs, est identique à celui qui a été utilisé sur les résultats expérimentaux et qui a conduit à proposer le modèle à deux niveaux. La figure II.13 représente la variation de la valeur de  $\Delta E$  ainsi obtenue. Il y a de fortes variations d'une taille à l'autre.

Le modèle à deux niveaux n'est pas valable dans le cas de cristallites sphériques. Cependant nous venons de montrer que l'on peut déduire une énergie  $\Delta E$  de l'ajustement de la dépendance en température du temps de vie radiatif. Il se pourrait donc que cette dépendance ne soit pas forcément liée au modèle à deux niveaux. Un bon test est la comparaison entre les valeurs de  $\Delta E$  déduites du calcul et celles déduites de la mesure.



Figure II.12: Temps de recombinaison radiative (-) en fonction de la température pour une cristallite de 3,6 nm de diamètre. Un ajustement par un modèle à deux niveaux est également représenté (- - - -).



Figure II.13:  $\Delta E$  (O), obtenu par ajustement du temps de recombinaison radiative calculé par un modèle à deux niveaux, en fonction de l'énergie de bande interdite excitonique des cristallites sphériques. Les symboles pleins sont les déterminations expérimentales, à partir du temps de recombinaison radiative ( $\bullet$ ) et de l'expérience de photoluminescence sélective ( $\blacksquare$ ).

#### 2.3.2 Deux déterminations expérimentales pour une seule inconnue ?

L'étude de la référence 2 dont nous avons déjà parlé dans la partie 1 de ce chapitre donne une valeur de l'écart  $\Delta E$  entre les deux niveaux égale à 10 meV pour une photoluminescence détectée à une énergie de 1,77 eV. D'autres valeurs<sup>3</sup> de couples (énergie de luminescence; écart entre les deux niveaux) sont reportées sur la figure II.13.

Les points expérimentaux proviennent de deux types d'expériences. La première consiste à relever la dépendance en température du temps de recombinaison radiative et d'en extraire la valeur de  $\Delta E$  par un ajustement approprié. Les points de Calcott *et al.*<sup>3</sup> obtenus de cette manière ainsi que le point de Vial *et al.*<sup>2</sup> sont représentés par des cercles pleins sur la figure II.13.

Calcott *et al.*<sup>3</sup> ont réalisé un deuxième type d'expérience : l'excitation sélective de la photoluminescence à très basse température (2 K). Cela consiste à éclairer l'échantillon avec une impulsion laser d'énergie proche de la bande interdite des cristallites et à analyser la lumière réémise postérieurement à l'impulsion. La figure II.14 extraite de la référence



Figure II.14: Intensité lumineuse réémise en-dessous de l'énergie de la raie laser (spectre de pertes d'énergie). L'expérience a été réalisée par Calcott et al.<sup>3</sup>

3 montre qu'il existe une zone d'énergie où aucune émission lumineuse n'est observée. Plaçons-nous dans le cadre du modèle à deux niveaux. Le schéma de la figure II.15 représente les niveaux excitoniques de plusieurs cristallites de taille différente modélisant le silicium poreux. Aucun exciton n'est créé dans la cristallite 1 d'énergie supérieure à



Figure II.15: Schéma expliquant comment l'énergie d'échange se déduit de l'expérience de photoluminescence résonnante.

la raie laser. Les excitons sont principalement créés dans l'état triplet (S=0) plutôt que singulet (S=1, niveau d'énergie inférieure) car le coefficient d'absorption est inversement proportionnel au temps de vie radiatif. Pour les cristallites 2 et 3, il y a donc peu d'excitons créés dans les états S = 1 (on va supposer que cette quantité d'excitons créés est négligeable) et pas du tout dans les états S = 0 à trop haute énergie. Aucune lumière n'est donc réémise. La situation est différente pour la cristallite 4 : un grand nombre de photons sont créés sur le niveau S = 0 (environ mille fois plus que sur le niveau S = 1). Ceux-ci se thermalisent très rapidement vers le niveau S = 1 d'énergie inférieure. L'émission de lumière à partir de ce niveau se fera au bout d'un temps très long, nous l'avons déjà vu, de quelques dizaines de  $\mu$ s. Si on observe la lumière réémise pendant cette période, ce qui est fait dans l'expérience de Calcott et al., on verra alors la lumière réémise depuis le niveau S = 1, dont l'énergie est décalée de l'énergie de la raie laser de  $\Delta E$ . Enfin la cristallite 5, comme toutes les cristallites où le niveau S = 0 est inférieur à la raie laser, émet de la lumière après un décalage en énergie supérieur à celui de la cristallite 4 et donc nové dans l'émission de la cristallite 4. Voici donc l'explication proposée par Calcott et al.<sup>3</sup> du décalage observé. Nous reviendrons sur cette interprétation du décalage dans la partie 2.4. Celui-ci est reporté en fonction de l'énergie d'excitation sur la figure II.13 (I). Ces dernières valeurs sont plus basses que celles qui sont obtenues à partir de la dépendance en température du temps de vie radiatif, peut-être parce que, comme le disent les auteurs, on ne voit que les plus faibles valeurs de  $\Delta E$ , les autres étant cachées par l'émission lumineuse de la cristallite la plus petite, alors que l'on obtient une moyenne des  $\Delta E$  par la dépendance en température.

Revenons à la figure II.13 : il semble que les valeurs obtenues par l'expérience de photoluminescence résonnante correspondent aux valeurs les plus basses du calcul, alors que les points obtenus à partir de la dépendance en température du temps de recombinaison radiative sont à peu près dans la moyenne des points calculés. La dispersion des points calculés ne facilite pas la comparaison. Dans le paragraphe qui suit, nous allons montrer que cette dispersion disparaît lorsque le calcul est effectué pour des cristallites ayant moins de degrés de symétrie. La description du silicium poreux ainsi réalisée est plus réaliste. Dans ces structures, le modèle à deux niveaux introduit par Vial *et al.* et Calcott *et al.* est vérifié.

#### 2.3.3 Dans des ellipsoïdes déformés

L'origine des nombreux niveaux à faible énergie d'excitation a déjà été abordée dans la partie 3 du premier chapitre. Pourquoi ne voit-on pas apparaître deux niveaux séparés par l'énergie d'échange ? Parce que cette énergie d'échange  $\Delta E$  est du même ordre de grandeur que le couplage vallée-orbite, qui concerne la bande de conduction, et que le couplage entre les états de la bande de valence, ce qui provoque un mélange important. Par exemple, le couplage spin-orbite  $\lambda$  vaut 15 meV<sup>16</sup>. Au lieu d'obtenir des probabilités de recombinaison faibles et d'autres élevées, on se retrouve avec des probabilités de recombinaison ayant des valeurs semblables, même si les états les plus bas sont globalement moins permis. Le modèle à deux niveaux n'est donc pas valide pour les cristallites sphériques.

Les différents couplages ont la même amplitude car la cristallite est sphérique. Considérons une forme plus allongée, un ellipsoïde de révolution d'axe X. Les trois états dégénérés du sommet de la bande de valence sont de type  $p_X$ ,  $p_Y$  ou  $p_Z$  car ils ont la symétrie  $T_1$  ou  $T_2$ . La direction X est distinguée des deux autres, et la dégénérescence des trois états est levée par cette anisotropie. Le sommet de la bande de valence à un électron est alors formé d'un niveau de type  $p_X$ , séparé des deux autres états  $p_Y$  et  $p_Z$ dégénérés. Nous avons calculé l'écart entre ces deux niveaux de trous: il est supérieur à 50 meV pour une anisotropie raisonnable (rapport  $\sqrt{2}$  entre la dimension suivant l'axe de l'ellipsoïde et sa dimension latérale). Cet écart est plus élevé que le couplage spin-orbite, le mélange des états de valence de spin total différent est donc nettement réduit.

Ce n'est pas suffisant car il faut également lever la dégénérescence des états du bas de la bande de conduction. Un moyen d'y parvenir est de créer une anisotropie qui fera que les six minima de la bande de conduction ne seront plus équivalents. Pour cela, nous avons construit des ellipsoïdes irréguliers en décrivant la surface limitant la cristallite par une combinaison d'harmoniques sphériques ayant des axes et des amplitudes arbitraires. Le résultat obtenu est tracé sur la figure II.16. Les fluctuations autour du rayon moyen sont de 25 %. Cette cristallite ne possède plus aucune symétrie et le résultat prévu est



Figure II.16: Surface limitant la cristallite ellipsoïdale de forme irrégulière.

obtenu : toutes les dégénérescences des niveaux à un électron de la bande de valence et de la bande de conduction sont levées. La figure II.17 est l'analogue de la figure II.11 pour un ellipsoïde déformé d'axe moyen. La rupture de symétrie a eu pour conséquence de découpler les niveaux, et il ne reste plus que deux niveaux à basse énergie. De plus, le deuxième état a une probabilité de recombinaison radiative nettement plus élevée que l'état le plus bas. Le modèle à deux niveaux décrit bien la situation, à condition de considérer une anisotropie, situation plus réaliste que la sphère pour décrire le silicium poreux et donc bien adaptée. Il reste encore à comparer l'énergie d'échange séparant les deux premiers états excités avec les mesures.

Les calculs (symboles vides) et les résultats expérimentaux (symboles pleins) sont regroupés sur la figure II.18. Les calculs sont présentés pour plusieurs orientations de l'axe X de l'ellipsoïde irrégulier, car l'anisotropie de la masse effective de la bande de conduction du silicium massif a pour effet indirect de faire varier  $\Delta E$  suivant la direction. Le confinement augmente l'énergie d'échange de deux ordres de grandeurs. La valeur de  $\Delta E$  la plus élevée correspond à la direction (111) et la plus faible à la direction (100). Les valeurs pour des axes situés dans les autres directions sont comprises entre ces deux extrêmes, et le résultat du calcul est également présenté pour une direction moyenne.

Un bon accord entre les calculs et les valeurs déduites de la dépendance en température du temps de vie radiatif est obtenu (• à comparer avec les symboles vides). La figure II.19 montre la variation du temps de recombinaison radiative en fonction de la température obtenue à partir du calcul pour une cristallite ellipsoïdale déformée construite sur une direction moyenne, de bande interdite égale à 1,77 eV. Le calcul reproduit bien la dépendance en température, comme dans le cas des sphères (figure II.12), même si un décalage persiste dans l'amplitude du temps de vie radiatif. Il peut notamment être lié à un manque de précision sur les fonctions d'onde, intrinsèque à la méthode de calcul. De plus, la transition radiative réelle est probablement assistée par phonons.



Figure II.17: Niveaux excitoniques en fonction de l'énergie de la bande interdite dans des ellipsoïdes déformés. Ces niveaux sont repérés par des points dont la taille est proportionnelle à la probabilité de recombinaison radiative à 0 K.



Figure II.18: Energie d'échange en fonction de l'énergie de bande interdite excitonique. Les symboles vides sont les valeurs obtenues par calcul sur des ellipsoïdes déformés suivant les directions (100) (O), (110)  $(\Delta)$ , (111) (+) et une direction moyenne  $(\times)$ . Les symboles pleins sont les résultats expérimentaux de Vial et al. et Calcott et al.



Figure II.19: Temps de vie radiatif en fonction de la température. Le calcul (-) pour une cristallite ellipsoïdale déformée de bande interdite égale à 1,77 eV est comparé aux mesures à une énergie de 1,77 eV de Vial et al.  $(\Box)$ .

En ce qui concerne les valeurs obtenues par l'expérience de photoluminescence sélective, l'accord avec les calculs est nettement moins bon (figure II.18). Les points expérimentaux sont en effet bien en-dessous de la valeur la plus faible de l'énergie d'échange (ellipsoïde déformé d'axe  $\langle 100 \rangle$ ). Dans la partie suivante, nous présentons le calcul du décalage entre l'énergie d'excitation lumineuse et celle de la photoluminescence dû à la relaxation du réseau. Le bon accord entre les valeurs calculées et celles de l'expérience de photoluminescence sélective soulève la question de l'origine du seuil observé.

#### 2.4 Le décalage de Stokes

Un décalage entre l'énergie d'excitation et l'énergie de recombinaison d'une paire électron-trou peut être lié à la déformation du réseau atomique. L'objet de cette partie est d'étudier dans ce cas la différence d'énergie entre la lumière absorbée et la lumière réémise, qui porte le nom de décalage de Stokes.

Lors de la recombinaison d'un électron avec un trou, il y a une relaxation du réseau causée par le transfert d'un état de type antiliant (bande de conduction) vers un état de type liant (bande de valence). Le diagramme de configuration de la figure II.20 illustre cette relaxation. L'énergie totale du système dans l'état fondamental et l'état excité y est représentée en fonction d'une coordonnée réduite Q qui traduit les déplacements atomiques. Une dépendance parabolique est choisie pour décrire les variations autour du minimum d'énergie.



Lors de l'expérience de photoluminescence, un électron j de la bande de valence est excité vers l'état i de la bande de conduction, ce qui est schématisé par le trajet de A vers B sur le diagramme de configuration. L'énergie absorbée est égale à  $E_i^c - E_j^v$ . La relaxation du réseau amène le système dans l'état C. La transition de l'électron i de la bande de conduction vers le trou j de la bande de valence se fera suivant le chemin C vers D. Les énergies à un électron ont été calculées pour le système à l'équilibre, où la bande de conduction est vide et la bande valence pleine. Le minimum d'énergie à la coordonnée  $Q_1$ correspond donc à l'énergie à un électron  $E_j^v$ , puisque c'est celle de la situation non-excitée. Le calcul à un électron a été réalisé pour une seule configuration atomique : l'énergie  $E_i^c$ correspond alors à l'énergie du système excité à la coordonnée  $Q_1$ . On appelle décalage de Franck-Condon  $(d_{FC})$  l'énergie de relaxation vers le minimum d'énergie. La transition se fera à l'énergie  $E_i^c - E_j^v - 2d_{FC}$  principalement : le décalage entre l'énergie absorbée et l'énergie réémise vaut donc  $2d_{FC}$ . A 300 K et si  $d_{FC}$  est grand, la transition sera également possible autour de cette énergie, grâce à l'excitation de quelques phonons. Ce qui se traduit par un élargissement de la transition autour de l'énergie  $E_i^c - E_j^v - 2d_{FC}$ .

Quel est le lien entre  $d_{FC}$  et le confinement dans les nanocristallites ? L'amplitude de la relaxation atomique est directement connectée à la densité de l'électron et du trou. Le confinement augmente cette densité et par conséquent le décalage de Franck-Condon. Le calcul de  $d_{FC}$  a été réalisé<sup>17</sup> dans le cadre de la théorie de l'élasticité. L'énergie totale de la cristallite contenant un électron et un trou est écrite comme l'intégrale de la densité d'énergie E(r) à la position  $r: E(r) = E_0(r) + E_{e-h}(r)n(r)$  où  $E_0(r)$  est la densité d'énergie de l'état fondamental, qui dépend des déplacements atomiques par l'intermédiaire des constantes élastiques. n(r) est la densité de la paire électron-trou. Elle s'exprime dans l'approximation de la masse effective sous la forme :  $n(r) = (\sin (\pi r/R)/r)^2/(2\pi R)$ . Son amplitude faible justifie le développement limité à l'ordre 1 de E(r). Enfin  $E_{e-h}(r)$  est l'énergie de l'excitation d'une paire électron-trou écrite sans corrélation entre l'électron et le trou. Les potentiels de déformation permettent d'obtenir sa variation lors de la relaxation. L'énergie totale est minimisée par rapport aux déplacements atomiques, ce qui permet d'obtenir l'énergie de relaxation  $d_{FC}$ . Ces calculs sont présentés sur la figure



Figure II.21: Décalage de Franck-Condon en fonction de la bande interdite excitonique. Sur chaque courbe sont indiquées les valeurs des potentiels de déformation  $\Xi_d$  et  $\Xi_u$  utilisés dans le calcul. La courbe en trait continu correspond aux potentiels de déformation du silicium massif. Les points  $(\blacksquare)$  sont les décalages observés lors de l'expérience de photoluminescence sélective.

II.21, en fonction de la bande interdite excitonique. Les potentiels de déformation  $\Xi_d$ et  $\Xi_u$  utilisés dans l'expression de  $E_{e-h}(r)$  peuvent être différents de ceux du silicium massif, principalement pour la bande de conduction à cause du mélange des états de bas de bande lors du confinement de l'électron. C'est pourquoi le calcul de  $d_{FC}$  a été réalisé avec plusieurs valeurs réalistes de  $\Xi_d$  et  $\Xi_u$ , dont celle du matériau massif. On teste ainsi la sensibilité du calcul aux valeurs des potentiels de déformation. Dans tous les cas, le résultat du calcul est conforme aux prédictions : le confinement augmente la valeur de  $d_{FC}$ jusqu'à quelques 10 meV pour les très petites cristallites. Cette évolution a également été mise en évidence par Hirao<sup>18</sup>, qui a obtenu l'énergie de relaxation d'une cristallite de bande interdite égale à 3,26 eV par un calcul *ab initio* en dynamique moléculaire : 220 meV. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle qui serait obtenue en extrapolant la courbe la plus élevée.

Si le premier niveau excitonique est complètement interdit, le décalage de Stokes est égal à la somme de l'énergie d'échange (figure II.15) et du décalage de Franck-Condon multiplié par 2. Or le couplage spin-orbite rend possible la transition radiative à partir de ce premier niveau. Les temps typiques que nous avons calculés sont de l'ordre de quelques dixièmes de seconde. Il se pourrait alors que le décalage observé dans l'expérience de Calcott *et al.* sur l'excitation sélective de la photoluminescence, qui a lieu à très basse température, soit le décalage de Franck-Condon du premier niveau excitonique. La figure II.21 montre que les mesures du décalage de la photoluminescence sélective et les calculs du décalage de Franck-Condon sont en accord.

Résumons les informations dont nous disposons en ce qui concerne la dépendance en température du temps de recombinaison radiative. Le modèle à deux niveaux n'est pas valide pour les sphères, mais on peut extraire de la dépendance en température une "énergie d'échange". Cette énergie présente une dispersion en fonction de la taille des cristallites, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Les points calculés se répartissent de part et d'autre des mesures. Le seuil observé dans l'expérience de photoluminescence sélective coïncide avec les valeurs les plus basses du calcul. Cependant, dans cette expérience, le seuil est donné par le décalage de Stokes, somme de l'énergie d'échange et de l'énergie de relaxation  $(2d_{FC})$ . Il devient alors difficile de conclure à un accord.

Dans le cas des ellipsoïdes déformés, le modèle à deux niveaux est vérifié, et les points expérimentaux extraits de la dépendance en température du temps de recombinaison radiative sont comparables aux calculs. Par contre le seuil est plus bas que les valeurs calculées pour des cristallites d'axe variable. Comme nous venons de le voir, une explication serait que la relaxation du niveau à temps de vie très long serait observée, et non l'énergie de la thermalisation vers ce niveau (énergie d'échange) ajoutée à l'énergie de relaxation. Cela suppose que l'exciton est créé sur ce premier niveau. Une question reste posée : l'absorption de ce niveau est-elle suffisante pour que l'observation expérimentale soit possible ?

## 3 Recombinaison non-radiative par effet Auger

### 3.1 Saturation de la photoluminescence et extinction sélective de la photoluminescence avec une différence de potentiel

Ces expériences de luminescence du silicium poreux nous ont amenés à soupçonner l'importance de l'effet Auger. Cet effet permet à un électron et un trou de se recombiner sans émettre de lumière. Le détail des expériences en question sera présenté, suivi d'une explication invoquant l'effet Auger. Cette explication sera validée par l'évaluation de l'amplitude de l'effet Auger dans les cristallites de silicium.

Les deux expériences que nous allons décrire ont été réalisées au Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université Joseph Fourier à Grenoble par Jean-Claude Vial et son équipe. La première concerne l'intensité de photoluminescence. Lorsque l'intensité du faisceau optique excitateur est faible, la réponse du matériau, l'intensité de la luminescence, est linéaire. La figure II.22 extraite de la référence 1 montre cette variation. On



Figure II.22: Intensité de la photoluminescence en fonction de l'énergie de l'impulsion excitatrice.

y voit également que la relation linéaire n'est plus vérifiée pour les excitations élevées : l'intensité de la luminescence sature. C'est un comportement propre à la raie de photoluminescence dans le rouge et qui n'apparaît pas pour la raie bleue à temps de vie court. A la lumière des résultats qui ont été présentés dans les deux parties précédentes, il y a lieu de se demander si cette saturation n'est pas due à un échauffement de l'échantillon pour les fortes intensités excitatrices. L'intensité de photoluminescence diminue en effet rapidement après 200 K (figure II.2). L'élévation de température a été estimée : elle ne dépasse pas 30 K à la fin de l'impulsion laser. Cette légère augmentation est cohérente avec la petite diminution du temps de vie qui a également été mesurée. Elle pourrait expliquer une faible diminution de l'intensité de la luminescence mais pas la saturation qui a été observée.

Rappelons l'expression de l'intensité de photoluminescence :

$$I_{PL} \propto \frac{W_R}{W_{NR}} \tag{II.14}$$

On a tenu compte dans cette expression de la conclusion de la partie précédente : la recombinaison radiative est moins efficace que la recombinaison non-radiative, ce qui permet de simplifier le dénominateur de l'équation II.2. En collaboration avec Jean-Claude Vial et son équipe<sup>1,20</sup>, nous proposons que l'origine de la saturation de la photoluminescence vienne de l'augmentation du taux de recombinaison non-radiative lorsque l'excitation est élevée. En effet, lorsque peu de lumière est envoyée sur l'échantillon, il y a création d'une paire électron-trou au maximum dans chaque cristallite. Mais si l'intensité lumineuse devient très élevée, on peut supposer que l'on peut créer non pas une mais deux paires électron-trou dans la cristallite. Il y a alors quatre particules dans la cristallite. Or il existe un processus de recombinaison appelé effet Auger qui permet la recombinaison d'un électron avec un trou, suivie du transfert de l'énergie correspondante à une autre particule, ici on a le choix entre l'électron ou le trou restant. Cette particule est donc excitée vers les hautes énergies de la bande comme la figure II.23 le représente schématiquement. La



Figure II.23: Schéma de la recombinaison par effet Auger dans une cristallite où deux paires électron-trou ont été créées.

Figure II.24: Spectres de deux cristallites de taille différente et influence du processus Auger.

dissipation d'énergie sous forme de chaleur permet à cette particule de regagner rapidement son état le plus stable, en bas de la bande de conduction pour l'électron. Il reste alors un électron et un trou qui ne peuvent pas se recombiner par effet Auger puisqu'il n'y a plus assez de particules (3 au minimum). Si aucun autre phénomène non-radiatif n'intervient entre temps, l'émission d'un photon sera la signature de la recombinaison des deux particules restantes. Imaginons que la recombinaison Auger soit très efficace dans les cristallites, alors la saturation de la photoluminescence sera expliquée : deux photons incidents créent deux paires électron-trou. Une paire se recombine non-radiativement, il n'y aura donc au maximum qu'un seul photon réémis. Le rendement diminue de moitié, d'où une saturation de l'intensité de la photoluminescence. La mesure du coefficient d'absorption et une estimation brute comptant 10<sup>18</sup> cristallites/cm<sup>3</sup> donne le nombre de photons par cristallite au moment de la transition entre le régime linéaire et le régime saturé : un photon par cristallite !

Avant d'évaluer le temps de vie de cette recombinaison non-radiative, nous allons voir que ce phénomène semble également cohérent avec la variation du spectre de photoluminescence en fonction de la tension. L'expérience en question, également réalisée dans l'équipe de Grenoble, consiste à appliquer une différence de potentiel entre l'électrolyte et le substrat de silicium tout en éclairant l'échantillon de silicium poreux. L'intensité de photoluminescence peut donc être relevée en fonction de la longueur d'onde pour différentes valeurs de la tension. La figure II.25 montre que lorsque la tension augmente la partie "rouge" du spectre (grandes longueurs d'onde) disparaît avant la partie "bleue" (petites longueurs d'onde). Nous appellerons cette expérience l'extinction sélective de la photoluminescence. Voici quelle est notre explication. Considérons deux cristallites, une petite et une grande. Lorsque la tension appliquée est nulle ou faible, le niveau d'injection des porteurs est placé sur les deux spectres sur la figure II.24. Il se situe dans la bande de conduction de la plus grande des deux cristallites pour du silicium de type n. L'injection d'un électron supplémentaire dans cette cristallite est donc possible. Si pendant le même temps l'échantillon est éclairé, il y a alors trois particules dans la cristallite. Par conséquent, la grande cristallite ne réémet pas de lumière. Pour la petite cristallite, le confinement supérieur fait que l'énergie du bas de la bande de conduction est beaucoup plus élevée que celle de la grosse cristallite. Le niveau d'injection se trouve dans sa bande interdite et il n'y a donc pas d'électron amené dans la bande de conduction. Si on éclaire, une paire électron-trou créée pourra se recombiner radiativement, sans intervention de l'effet Auger. La lumière réémise vient donc des petites cristallites. Mais lorsque l'on augmente la tension appliquée, le niveau d'injection s'élève. Il rencontre alors le bas de la bande de conduction pour les cristallites de taille intermédiaire, ce qui permet l'injection d'un électron et la recombinaison Auger. Cette cristallite de taille intermédiaire qui émettait de la lumière à polarisation nulle n'en émet plus. Ce qui expliquerait que la partie du spectre correspondant aux grandes longueurs d'onde ou aux petites énergies s'éteigne lorsque la tension augmente.


Figure II.25: Spectre de photoluminescence en fonction du potentiel appliqué : depuis le potentiel de repos jusqu'à -1V (a), -1,05V (b), -1,1V (c), -1,15V (d) et -1,2V (e).

### 3.2 Calcul du temps de recombinaison par effet Auger

Pour que l'explication que nous proposons soit valable, il faut que la recombinaison par effet Auger soit beaucoup plus rapide que la recombinaison radiative, qui est de l'ordre de la dizaine de  $\mu$ s à température ambiante. Cela nous amène à la présentation du calcul de ce temps de recombinaison. La probabilité de recombinaison par unité de temps est proportionnelle aux populations des porteurs concernés. Dans le cas de la recombinaison de deux électrons et un trou, processus majoritaire dans un semiconducteur de type n, l'équation d'évolution de la concentration p de porteurs minoritaires est :

$$\frac{dp}{dt} = -AN^2p \tag{II.15}$$

où N est la concentration de porteurs majoritaires. La mesure de la décroissance exponentielle de p permet de déterminer la constante A. Les valeurs reportées varient entre  $10^{-30}$  et  $10^{-32}$  cm<sup>6</sup>s<sup>-1</sup> (références 21 et 22). Ces mesures permettent d'estimer le temps de recombinaison par effet Auger dans les cristallites. Celles-ci peuvent être vues comme de petites régions du silicium massif dans lesquelles la densité de porteurs est de un porteur dans le volume de la cristallite. Le volume des cristallites est d'environ  $10^{-20}$  cm<sup>3</sup>, ce qui donne un taux de recombinaison de  $10^8$  à  $10^{10}$  s<sup>-1</sup>. Le temps de recombinaison correspondant, de l'ordre de la nanoseconde, est en-dessous de la limite de résolution de l'appareillage expérimental. Cela explique donc que, bien qu'aucune modification du temps de décroissance de la luminescence n'ait été observée, l'intensité de la luminescence diminue. Cette estimation du temps de recombinaison est cependant très grossière car elle suppose que la constante A est identique dans le semiconducteur massif et dans les nanocristallites. C'est pourquoi nous avons profité des données déjà à notre disposition pour les cristallites pour calculer le taux de recombinaison Auger.

La règle d'or de Fermi (équation II.8) nous est cette fois encore fort utile. Considérons la recombinaison Auger dans une cristallite sphérique de silicium. De la même manière que pour l'exciton (partie 3 du premier chapitre), la fonction d'onde du système est écrite comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater construits à partir des fonctions propres à un électron. Cela permet de décrire de manière approchée le système à trois particules. Dans l'état initial, deux électrons sont dans les états *i* et *k* de la bande de conduction et un trou dans l'état *j* de la bande de valence. Le déterminant de Slater correspondant est noté  $|\psi_j^v \longrightarrow \psi_i^c, \psi_k^c\rangle$ , d'où la fonction d'onde initiale :

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{i,j,k} a^i_{i,j,k} |\psi^v_j \longrightarrow \psi^c_i, \psi^c_k\rangle$$
(II.16)

Les déterminants de Slater  $|\psi_{pleine}^{v},\psi_{l}^{c}\rangle$  représentant la bande de valence pleine et un électron dans l'état l de la bande de conduction permettent d'exprimer la fonction d'onde finale :

$$|\Psi_f\rangle = \sum_l a_l^f |\psi_{pleine}^v, \psi_l^c\rangle \tag{II.17}$$

Afin de satisfaire la règle de conservation de l'énergie, l'électron dans l'état d'énergie  $E_k^c$ doit être excité vers un état dont l'énergie  $E_l^c$  doit vérifier :  $E_l^c = E_k^c + E_G$ , où  $E_G$  est l'énergie libérée par la recombinaison de la paire électron-trou. L'état d'énergie minimale de l'électron et du trou est l'extremum de la bande concernée. L'énergie de la recombinaison est donc égale à la valeur de la bande interdite de la cristallite. Cependant, les niveaux d'énergie sont quantifiés. Par exemple, pour une cristallite de 3,9 nm de diamètre contenant 1500 atomes de silicium, l'écart moyen entre les niveaux est de plusieurs meV même dans la région des grandes énergies du spectre où les niveaux sont plus denses. Il est donc fortement improbable qu'un niveau d'énergie exactement égale à  $E_l^c$  existe : il est donc nécessaire de ne plus négliger les effets qui élargissent les niveaux électroniques. Les cristallites qui forment le silicium poreux ne sont pas isolées. Elles sont séparées de leurs voisines par un pont de silicium ou une barrière d'oxyde. Ce qui engendre un premier élargissement des niveaux. Ceci concerne essentiellement les niveaux d'énergie élevée où la barrière entre la cristallite et l'extérieur diminue. Une autre source d'élargissement des niveaux est le couplage électron-phonon. Nous avons vu dans la partie 2.4 que ce couplage a deux effets : il décale l'énergie de recombinaison de la paire électron-trou de  $2d_{FC}$  par rapport à l'énergie absorbée lors de l'excitation et, si la température n'est pas nulle, il élargit le spectre de recombinaison grâce à l'excitation de quelques phonons. Pour

évaluer la probabilité de recombinaison par effet Auger, nous avons pris en compte cette deuxième source d'élargissement des niveaux.

Dans l'esprit de l'approximation de Born-Oppenheimer, on écrit la fonction d'onde totale comme un produit des fonctions électronique (équations II.16 et II.17) et vibratoire :

$$|i\rangle = |\Psi_i\rangle|\chi_i(Q)\rangle$$
  

$$|f\rangle = |\Psi_f\rangle|\chi_f(Q)\rangle$$
(II.18)

Cette séparation de la fonction d'onde en une partie électronique et une partie vibratoire et l'approximation de Condon<sup>24</sup> permettent d'écrire la probabilité de transition sous la forme d'un produit de deux contributions :

$$W_{Auger} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle|^2 \times |\langle \chi_f(Q) | \chi_i(Q) \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i)$$
(II.19)

 $\epsilon_i$  et  $\epsilon_f$  sont les énergies initiale et finale du système. L'effet des phonons est limité à l'élargissement des niveaux électroniques. Nous nous intéresserons au processus Auger sans l'assistance des phonons. H est donc un hamiltonien purement électronique. On néglige l'interaction spin-orbite. Les éléments matriciels de H peuvent se simplifier de la même manière que dans le cas d'un exciton (partie 3 du premier chapitre). Les fonctions  $|\psi_j^v \longrightarrow \psi_i^c, \psi_k^c\rangle$  et  $|\psi_{pleine}^v, \psi_l^c\rangle$  diffèrent de deux fonctions à un électron :  $\psi_i^c$  et  $\psi_k^c$  sont remplacées dans la fonction finale par  $\psi_l^c$  et  $\psi_j^v$ . Cela donne :

$$\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle = \langle \psi_j^v \psi_l^c | \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r_1} - \vec{r_2}|} | \psi_i^c \psi_k^c \rangle - \langle \psi_l^c \psi_j^v | \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r_1} - \vec{r_2}|} | \psi_i^c \psi_k^c \rangle$$
(II.20)

Les deux termes de cet élément de matrice sont écrantés par la constante diélectrique  $\varepsilon^{21}$ .

Supposons pour commencer qu'il n'y ait qu'un seul mode de vibration, d'énergie  $\hbar\omega$ . Pour ce mode, plusieurs phonons peuvent intervenir dans le processus de recombinaison. Suivant la démarche couramment utilisée<sup>23</sup>, le recouvrement des fonctions d'onde des phonons se met alors sous la forme :

$$|\langle \chi_f(Q)|\chi_i(Q)\rangle|^2 = \sum_n \exp\left[\frac{n\hbar\omega}{2kT} - S\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right] I_n\left[S/\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right]$$
(II.21)

Dans cette expression, S est le facteur de Huang-Rhys défini par :  $d_{FC} = S\hbar\omega$  et  $I_n$  est la fonction de Bessel modifiée d'ordre n. Dans le cas d'un couplage fort, c'est-à-dire lorsque S est grand devant 1, l'expression se simplifie encore pour devenir<sup>24</sup> :

$$|\langle \chi_f(Q)|\chi_i(Q)\rangle|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu}} \exp\left[-\frac{(\epsilon_f - \epsilon_i)^2}{\mu}\right]$$
(II.22)

avec l'énergie de la recombinaison Auger

$$\epsilon_f - \epsilon_i = E_l^c - E_k^c - E_G + 2d_{FC}$$

et

$$\mu = 2S(\hbar\omega)^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

Une expression similaire peut être obtenue dans le cas d'un couplage avec une densité continue de modes, la pulsation  $\omega$  étant simplement remplacée par une pulsation moyenne. Ce terme de recouvrement, tout en décalant la transition de  $2d_{FC}$  (valeur de la différence entre l'énergie de recombinaison de la paire électron-trou et l'énergie transférée à la troisième particule, soit pour  $\epsilon_f - \epsilon_i = 0$ ), est non nul autour de cette valeur, autorisant ainsi une transition pas tout à fait résonnante. Nous verrons dans la partie 4.2 que l'approximation du couplage fort n'est pas vraiment exacte. Compte tenu des autres facteurs d'élargissement des niveaux, cela ne devrait changer en rien les conclusions qui vont suivre.



Figure II.26: Temps de recombinaison Auger en fonction de la bande interdite des cristallites sphériques. Les carrés (cercles) représentent le calcul pour la recombinaison Auger de deux électrons et un trou (deux trous et un électron). Les symboles vides correspondent au  $d_{FC}$  calculé avec les potentiels de déformation du silicium massif et les symboles pleins à un élargissement de 0,1 eV. Les lignes continues représentent l'extrapolation du temps Auger à partir des bornes supérieure et inférieure du coefficient Auger dans le silicium massif.

Le résultat du calcul est présenté sur la figure II.26. Les symboles vides sont les temps de recombinaison calculés avec les potentiels de déformation du silicium massif (courbe

77

continue du  $d_{FC}$ , figure II.21). Ils se situent entre 10 ps et 100 ns. La dispersion des temps est élevée. Ceci est dû au fait que l'énergie libérée par la recombinaison de la paire électron-trou peut correspondre ou non avec un niveau de la cristallite. La recombinaison sera plus rapide dans le premier cas. C'est le détail de la structure électronique qui fait que l'on sera dans l'un ou l'autre cas. D'où une variation d'une cristallite à l'autre. Afin de nous affranchir de l'incertitude sur la valeur de l'élargissement des niveaux, nous avons refait le calcul en élargissant les niveaux de 0,1 eV, ce qui revient à former un continuum en énergie dans la région d'excitation du troisième porteur. Ce procédé permet de prendre en compte d'autres origines éventuelles de l'élargissement des niveaux. Les résultats sont les symboles pleins de la même figure II.26. La dispersion réduite est cohérente avec l'élargissement des niveaux qui fait que l'énergie d'excitation fournie à la troisième particule coïncidera pratiquement toujours avec une énergie permise. Les prédictions à partir du coefficient Auger dans le silicium massif sont rappelées en trait continu. Ces prédictions a priori grossières s'avèrent tout à fait valides : l'élargissement des niveaux est suffisamment élevé pour que le comportement ressemble à celui du matériau massif. Dans tous les cas, le calcul prédit que la recombinaison Auger est extrêmement efficace dans les cristallites de silicium. Dès que la cristallite contient deux électrons et un trou ou deux trous et un électron, ce type de recombinaison non-radiative tue la recombinaison radiative. C'est une conclusion très importante : il faudra en tenir compte pour faire du silicium poreux un bon matériau luminescent. A y regarder de plus près, on s'aperçoit que la recombinaison Auger explique beaucoup plus que la saturation de l'intensité de la photoluminescence et l'extinction sélective du spectre de photoluminescence en présence d'une polarisation électrique. Ainsi, en combinaison avec l'effet de répulsion coulombienne entre deux électrons de conduction dans une cristallite, l'effet Auger permet d'expliquer la largeur de la raie d'électroluminescence<sup>25</sup>.

## 4 Transition entre cristallites par effet tunnel

## 4.1 Le principe de la transition entre cristallites par effet tunnel

Nous voulons aborder dans cette partie le phénomène de transition entre cristallites par effet tunnel qui permet à un électron, un trou ou un exciton (nous n'avons pas traité ce dernier cas, plus compliqué) de s'échapper d'une cristallite. C'est une étape importante de la recombinaison des porteurs : la cristallite voisine peut en effet contenir un centre de recombinaison radiatif ou non-radiatif. Le temps de vie correspondant sera donné par une composition des temps caractéristiques de chaque étape.

Pourquoi parler d'effet tunnel ? Suivant la porosité du matériau et le type n ou pdu dopage du substrat initial, la structure poreuse a soit une allure de fil de silicium ondulé soit de cristallites isolées, entourées d'oxyde. Dans ce dernier cas, la barrière entre deux cristallites formée par l'oxyde est élevée :  $\approx 4 \text{ eV}$ . On peut imaginer un effet tunnel à travers cette barrière, mais la hauteur étant élevée, le processus ne sera efficace que si l'épaisseur à franchir est faible. L'autre cas, le fil ondulé, paraît plus efficace. Le fil ondulé est formé de zones plus confinées séparant des zones plus larges. Suivons le bas de bande de conduction d'une zone à l'autre : l'énergie de confinement supérieure dans la zone étroite forme une barrière au déplacement d'un électron de conduction (figure II.27). Cette barrière peut être franchie par effet tunnel, ce qui correspond au départ de l'électron d'une cristallite vers sa voisine. Quelle est la hauteur de cette barrière ? Prenons la structure que nous avons construite dans la partie 4 du premier chapitre pour étudier l'influence du couplage entre cristallites sur les énergies propres. La figure II.28 montre les niveaux à un électron calculés pour chaque partie d'une cristallite formée de deux sphères de 2,6 et 2 nm de diamètre reliées par un pont cylindrique également en silicium. Un électron se trouvant dans la grande cristallite voit une barrière de 1,2 eV. Cette barrière est beaucoup plus faible que la barrière d'oxyde, la probabilité de transition entre les deux cristallites est donc plus élevée.

Les deux sphères (figure II.28) ont été choisies de taille différente, ce qui est la situation la plus réaliste. Intéressons-nous à un électron situé dans la plus grosse des deux sphères. On suppose que cet électron de conduction est dans l'état d'énergie minimale, le bas de la bande de conduction de la cristallite. La transition de l'électron vers la petite sphère par effet tunnel est impossible sans aide extérieure, car il n'y a pas de niveau de même énergie de l'autre côté de la barrière, dans la petite sphère. La transition demande l'absorption d'énergie correspondant à la différence entre les deux niveaux. C'est pourquoi il est nécessaire d'étudier la transition par effet tunnel assisté par phonons. Ces derniers correspondent en particulier au réarrangement de la structure atomique d'une sphère lorsqu'un électron s'échappe vers la sphère voisine. Ils fourniront l'énergie nécessaire pour une transition non-résonnante. Pour la transition de la grosse vers la petite sphère, il faut apporter beaucoup d'énergie, soit absorber plusieurs phonons et la probabilité de transition restera faible même avec l'aide des phonons. Ce n'est pas le cas pour la transition de la petite vers la grosse sphère. La transition sera la plus facile vers un des niveaux de la bande de la grosse sphère situé à peu près à la même énergie que le bas de la bande de conduction de la petite sphère. Là encore, il est improbable de trouver un niveau résonnant, mais l'écart en énergie entre les niveaux de transition initial et final sera faible, et le couplage avec les phonons permettra d'augmenter considérablement la probabilité de transition.



Figure II.27: Bas de bande de conduction le long d'un squelette de silicium de type fil ondulé.



Figure II.28: Cristallites sphériques de 2,6 et 2 nm de diamètre reliées par un pont de 14 Å de longueur et 4 Å de rayon. Les premiers niveaux de la bande de conduction de chacune des sphères et du pont sont indiqués pour mettre en évidence la barrière existant entre les deux sphères.

### 4.2 Probabilité de transition et couplage électron-phonon

La probabilité de transition par unité de temps d'un électron d'une sphère 1 vers une sphère 2 peut s'écrire en utilisant la règle d'or de Fermi (partie 2.1 de ce chapitre) :

$$W_{1\to 2} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i} p(i) \sum_{f} |\langle f|V|i\rangle|^2 \,\delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \tag{II.23}$$

Dans l'état initial, le système se trouve avec une probabilité p(i) dans l'état d'énergie  $\epsilon_i$ et de fonction propre  $|i\rangle$ . Après que la transition d'une sphère vers l'autre ait eu lieu, le système se trouve dans un des états d'énergie et de fonction propres  $\epsilon_f$  et  $|f\rangle$ . V est le hamiltonien décrivant la perturbation apportée au sytème initial. Il traduit la connection des deux sphères par un pont de silicium rendant possible la transition. Les fonctions d'onde totales sont écrites comme un produit de la fonction  $|\psi\rangle$  de l'électron qui transite d'une sphère à l'autre et des fonctions vibratoires  $|\chi\rangle$  de chaque sphère :

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |\psi_i^1\rangle |\chi_j^1\rangle |\chi_k^2\rangle \\ |f\rangle &= |\psi_{i'}^2\rangle |\chi_{j'}^1\rangle |\chi_{k'}^2\rangle \end{aligned}$$
(II.24)

Chaque fonction se rapporte à une sphère, indiquée dans l'exposant, et à un état précisé en indice. Comment varie la configuration atomique lors de la transition ? L'énergie électronique peut être tracée en fonction de la configuration atomique. Ceci est réalisé dans l'approximation harmonique sur le diagramme de configuration de la figure II.29. Le diagramme est représenté dans le cas simple d'un unique mode de vibration. Q = 0



est la position d'équilibre, elle correspond au minimum d'énergie de la sphère vide, le niveau  $E^c$  calculé dans la partie 2 du premier chapitre. Lorsqu'un électron est amené dans la sphère, on passe d'un état de type liant à un état antiliant. Par conséquent, la configuration atomique la plus stable change, on la note  $Q^0$ . Le réseau cristallin se déforme afin d'atteindre cette configuration. Nous avons vu dans le paragraphe 2.4 que la différence d'énergie est le décalage de Franck-Condon,  $d_{FC}$ . Il se calcule selon la méthode déjà exposée. La seule différence apparaît dans l'écriture de la densité d'énergie : E(r) = $E_0(r) + E_e(r)n(r)$ .  $E_e(r)$  est la densité d'énergie d'un électron, qui remplace la densité



Figure II.30: Décalage de Franck-Condon accompagnant l'ajout d'un électron (pointillés) ou d'un trou (ligne continue) dans une cristallite sphérique.

d'énergie d'une paire électron-trou dans l'expression concernant l'exciton. Le même calcul peut être fait pour calculer le décalage  $d_{FC}$  accompagnant le mouvement d'un trou. Ce dernier calcul est d'ailleurs plus fiable que le calcul du décalage de Franck-Condon pour l'électron, car le couplage entre les différents minima de la bande de conduction lors du confinement peut changer la valeur des potentiels de déformation par rapport au silicium massif. Ces potentiels de déformation interviennent dans l'expression de  $E_e(r)$ . Les décalages de Franck-Condon obtenus pour l'électron et le trou sont donnés sur la figure II.30. Ils ont été calculés avec les potentiels de déformation du silicium massif. En prenant en compte tous les modes vibratoires, l'énergie totale d'une sphère contenant un électron dans l'état *i* s'écrit alors :

$$\epsilon = E_i^c - d_{FC} + \sum_q \left( n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_q \tag{II.25}$$

En l'absence d'électron, l'énergie totale est égale à l'énergie des phonons :

$$\epsilon = \sum_{q'} \left( n_{q'} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{q'} \tag{II.26}$$

 $n_q$  est le nombre de phonons dans le mode d'énergie  $\hbar \omega_q$ . q et q' repèrent les modes dans chacune des deux configurations, avec ou sans électron dans la cristallite. La statistique de Bose-Einstein permet d'obtenir sa valeur :

$$n_q = 1 \left/ \left( \exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{kT}\right) - 1 \right)$$
(II.27)

Si on suppose que l'état vibratoire d'une sphère n'est pas influencé par la présence du pont, on peut alors séparer la contribution électronique de la contribution vibratoire dans l'expression II.23 de la probabilité de transition. On obtient alors :

$$W_{1\to 2} = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 \left\{ \sum_j p(j) \sum_{j'} \left| \langle \chi_{j'}^1(Q_1) | \chi_j^1(Q_1 - Q_1^0) \rangle \right|^2 \right\} \\ \times \left\{ \sum_k p(k) \sum_{k'} \left| \langle \chi_{k'}^2(Q_2 - Q_2^0) | \chi_k^2(Q_2) \rangle \right|^2 \right\} \, \delta(\epsilon_f - \epsilon_i)$$
(II.28)

 $\beta$  est le couplage électronique. La partie 4.3 est consacrée à son évaluation. Nous verrons dans cette partie que  $\beta$  est petit devant l'écart entre les niveaux d'énergie des sphères. Le couplage se fera donc essentiellement entre un état initial et un seul état final correspondant au maximum de la transition élargie par le couplage avec les phonons (voir hamiltonien I.14 de la page 33) :

$$\beta = \langle \psi_1 | V | \psi_2 \rangle \tag{II.29}$$

Les énergies à un électron de l'état initial et de l'état final sont notées respectivement  $E_1$  et  $E_2$ . L'énergie des phonons impliqués dans la transition est notée  $E_{ph}$ . Elle sera détaillée par la suite. Nous avons maintenant à notre disposition toutes les informations pour écrire l'énergie de la transition :

$$\epsilon_f - \epsilon_i = E_2 - d_{FC2} - (E_1 - d_{FC1}) + E_{ph}$$
 (II.30)

Comment exprimer le recouvrement entre les fonctions d'onde vibratoires ? La première méthode, déjà utilisée dans la partie 3.2, consiste à considérer un mode unique de vibration à une énergie moyenne  $\hbar \bar{\omega}$ . Le traitement donnera alors le même résultat que pour le couplage à une densité continue de modes<sup>24</sup>. L'annexe A.II expose la méthode qui a été utilisée pour obtenir la valeur de la pulsation moyenne  $\bar{\omega}$ . Le couplage dans chaque sphère est considéré séparément. Cela permet de reprendre l'équation II.21, qui somme les contributions pour tous les nombres n possibles de phonons impliqués dans la transition. Un premier degré d'approximation, déjà utilisé pour le calcul du temps de recombinaison par effet Auger pour obtenir l'équation II.22, consiste à écrire le couplage entre fonctions vibratoires dans chaque sphère sous la forme d'une gaussienne. Le terme vibratoire total se met alors sous la forme d'un produit de convolution, ce qui permet, après quelques manipulations des formules, d'obtenir l'expression de la probabilité de transition :

$$W_{1\to 2} = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 \frac{1}{\pi\mu} \exp\left[-\frac{(E_f - E_i)^2}{\mu^2}\right]$$
(II.31)

$$E_f - E_i = \Delta - (d_{FC1} + d_{FC2})$$

#### 4 Transition entre cristallites par effet tunnel

où  $\Delta = E_2 - d_{FC2} - (E_1 - d_{FC1})$  est l'énergie de la transition à l'ordre 0 (équation II.30 sans phonon) et

$$\mu^{2} = 2S_{1}(\hbar\omega_{1})^{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{1}}{2kT}\right) + 2S_{2}(\hbar\omega_{2})^{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{2}}{2kT}\right)$$

Les indices 1 et 2 se réfèrent à la sphère 1 ou 2.

Cette approximation, simple à calculer, ne convient pas dans le cas du  $d_{FC}$  de la courbe II.30. Ce décalage de Franck-Condon correspond à un paramètre de Huang-Rhys S typiquement égal à 0,1. On est donc loin de la condition du couplage fort que nécessite l'approximation en gaussienne. Ceci est mis en évidence par la figure II.31. Cette figure



Figure II.31: Temps de transition en fonction de l'écart entre les niveaux  $E_1$  et  $E_2$ , obtenu en utilisant les fonctions de Bessel(—), leur approximation avec la formule de Stirling (— - —) ou l'approximation en gaussienne(- - -). Le calcul a été effectué à 300 K et pour S = 0,1. Une valeur typique de 1 meV a été choisie pour  $\beta$ .

représente le temps de transition en fonction de l'écart entre les niveaux  $E_1$  et  $E_2$ . Le calcul a été fait à température ambiante (300 K). En comparaison des valeurs obtenues en calculant les fonctions de Bessel de l'équation II.21, la probabilité de transition calculée avec la gaussienne est nettement sousestimée pour les écart élevés entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée. On voit par contre sur cette figure II.31 un calcul réalisé en

utilisant la formule de Stirling pour approximer la fonction de Bessel modifiée<sup>26</sup>:

$$I_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{(n^2 + x^2)^{1/4}} \exp\left(\sqrt{n^2 + x^2}\right) \left(\frac{x}{n + \sqrt{n^2 + x^2}}\right)^n$$
(II.32)

Cette approximation donne un temps de transition différent au plus d'un facteur 3 de celui qui est obtenu en calculant les fonctions de Bessel. Les variations sont parfaitement données. C'est une expression qui nous a été très utile pour les premières évaluations. Sauf mention contraire, les calculs présentés dans les parties qui suivent ont été réalisés avec le calcul complet des fonctions de Bessel.

Le traitement du couplage électron-phonon peut être réalisé en supposant que la transition se fait au plus avec l'intervention d'un seul phonon. Cette hypothèse est justifiée lorsque S est petit, ce qui est le cas ici, et que la température est faible. L'annexe A.III montre que le résultat obtenu est du même ordre de grandeur que le calcul qui vient d'être présenté. Les variations sont également semblables. Les deux méthodes sont donc équivalentes à basse température, mais la première méthode basée sur l'introduction d'un mode moyen possède l'avantage non-négligeable d'être également valable à haute température, ce qui explique que nous l'avons privilégiée.

### 4.3 Le couplage électronique

L'objectif minimal est maintenant de déterminer la valeur du couplage électronique entre les deux sphères. Mais nous voulons faire plus encore et obtenir une loi de ce couplage en fonction des dimensions de la structure. Pour toute structure formée de deux sphères reliées par un cylindre, il sera ainsi possible d'obtenir le couplage électronique et par suite la probabilité de transition totale entre les deux sphères sans devoir refaire les calculs de la structure électronique systématiquement.

### 4.3.1 Méthodes de détermination de $\beta$

Nous avons vu dans la partie 4 du premier chapitre que la connection de deux sphères se répercute sur la structure électronique. Dans le cas d'une structure symétrique, si le couplage est petit devant l'écart entre niveaux, on observe une levée de la dégénérescence égale à  $2\beta$  accompagnée d'un décalage en énergie  $s = \langle \varphi_1 | H_2 | \varphi_1 \rangle \approx \langle \varphi_2 | H_1 | \varphi_2 \rangle$ ,  $\varphi_i$  est la fonction associée au niveau de la sphère *i*. Une première méthode pour déterminer  $\beta$ 



Figure II.32: Couplage entre deux états résonnants.

consiste donc à relever la levée de dégénérescence. Il y a plusieurs problèmes soulevés par cette méthode. Il faut d'abord s'assurer que  $\beta$  est inférieur à l'écart entre niveaux, et donc que des niveaux voisins ne se sont pas couplés. Ensuite, dans le cas de niveaux initiaux dégénérés, la détermination de  $\beta$  est malaisée. Nous avons pensé qu'il fallait coupler cette méthode à un autre calcul. Nous allons montrer que ce calcul permet d'obtenir une valeur de  $\beta$ . Les deux niveaux séparés de  $\beta$  dont nous venons de parler seront notés  $E_L$ et  $E_{AL}$ . Leur expression en fonction de  $\beta$ , s et des niveaux des sphères est donnée dans la partie 4 du premier chapitre, grâce à la diagonalisation de la matrice de l'équation I.12. Cette diagonalisation permet également d'obtenir les fonctions propres associées aux deux niveaux :

$$\varphi_L = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2)$$
  
$$\varphi_{AL} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$
(II.33)

Les fonctions sont bien nommées puisque  $\varphi_L$  correspond à une probabilité de présence non nulle au milieu de la liaison : l'électron dans cet état a donc pour effet de lier les deux "atomes" en une "molécule". De plus cet état est le plus stable, car il correspond à la plus basse énergie du système. Dans l'état  $\varphi_{AL}$ , l'électron a une probabilité de présence nulle au centre de la liaison et ne contribue donc pas à l'assemblage des deux atomes en une molécule. La fonction d'onde dépendante du temps pour l'état liant est :

$$\Phi_L(t) = \varphi_L \exp\left(i\frac{E_L t}{\hbar}\right) \tag{II.34}$$

La fonction  $\Phi_{AL}(t)$  s'obtient de la même manière à partir de  $\varphi_{AL}$  et  $E_{AL}$ . Si on est sûr que la particule a une énergie bien déterminée, sa fonction d'onde est de la forme  $\Phi_L(t)$  ou  $\Phi_{AL}(t)$ . La probabilité de présence dans la sphère 1 est égale à la probabilié de présence dans la sphère 2 et vaut  $\frac{1}{2}$ . Si au contraire, on est certain qu'au temps t = 0 l'électron se trouve dans la sphère 1, la fonction d'onde initiale s'écrit :

$$\Phi(t=0) = \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_L + \varphi_{AL})$$
  
=  $\frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_L(t=0) + \Phi_{AL}(t=0))$  (II.35)

On en déduit l'expression de  $\Phi(t)$  d'après la linéarité de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\Phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \Phi_L(t) + \Phi_{AL}(t) \right)$$
  
=  $\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \varphi_L \exp\left(i\frac{E_L t}{\hbar}\right) + \varphi_{AL} \exp\left(i\frac{E_{AL} t}{\hbar}\right) \right)$   
=  $\left( \varphi_1 \cos\left(\frac{\Delta E t}{2\hbar}\right) + i\varphi_2 \sin\left(\frac{\Delta E t}{2\hbar}\right) \right) \exp\left(i\frac{E_m t}{\hbar}\right)$  (II.36)

Dans cette expression,  $E_m = E_L + E_{AL}$  et  $\Delta E = (E_L - E_{AL})/2 = 2\beta$ . Dans ce cas, l'énergie n'est pas connue puisque  $\Phi(t)$  n'est pas un état propre du hamiltonien, et la probabilité de présence  $P_i(t)$  dans chacun des deux puits oscille avec la période  $T = \pi \hbar/\beta$ :

$$P_{1}(t) = |\langle \varphi_{1} | \Phi(t) \rangle|^{2} = \cos^{2} \left( \frac{\beta t}{\hbar} \right)$$
  

$$P_{2}(t) = |\langle \varphi_{2} | \Phi(t) \rangle|^{2} = \sin^{2} \left( \frac{\beta t}{\hbar} \right)$$
(II.37)

Ces probabilités de présence sont tracées en fonction du temps sur la figure II.34. Au bout d'une demi-période, l'électron initialement présent dans la sphère 1 a transité dans la sphère 2. Et voici une deuxième détermination de  $\beta$ : en relevant la période de l'oscillation de la probabilité de présence. Dans ce cas simple où nous avons considéré deux niveaux non dégénérés à la même énergie, la probabilité de présence a la variation sinusoïdale décrite ci-dessus. Dans le cas des structures dissymétriques, la situation est plus compliquée.



Figure II.33: Couplage entre deux états non-résonnants.

Supposons que la sphère 1 est plus petite que la sphère 2  $(E_1 > E_2)$ . Nous avons vu dans la partie 4 du premier chapitre que les énergies propres de la structure totale sont alors :

$$E_{\pm} = \frac{E_1 + E_2 + s_1 + s_2}{2} \pm \frac{\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4\beta^2}}{2}$$
(II.38)

en supposant que  $s_1 \approx s_2$ . Les fonctions propres correspondantes s'écrivent :



Figure II.34: Probabilité de présence dans la sphère 1 (- - - -) et dans la sphère 2 (-) en fonction du temps.



Figure II.35: Probabilité de présence dans la sphère 2 en fonction du temps d'un électron situé au temps t = 0 dans la sphère 1. L'écart entre les niveaux  $E_1$  et  $E_2$  varie : nul (-),  $2\beta$  (- - -) et  $3\beta$  (.....).

Chap. II Vie et mort des porteurs créés dans une cristallite

$$\varphi_{\pm} = \frac{|\beta|}{\sqrt{\beta^2 + (E_{\pm} - E_1)^2}} \varphi_1 - \frac{E_{\pm} - E_1}{\sqrt{\beta^2 + (E_{\pm} - E_1)^2}} \varphi_2 \tag{II.39}$$

Si  $\beta$  est petit,  $\varphi_+ \approx \varphi_1$  et  $\varphi_- \approx \varphi_2$ : les fonctions de la structure totale ressemblent beaucoup aux fonctions des sphères séparées. On devine donc que si la particule est dans l'état 1 initialement, sa probabilité de présence dans la sphère 2 au cours du temps reste très petite. Plus précisément cette probabilité de présence s'écrit :

$$P_2(t) = \frac{4\beta^2}{4\beta^2 + (E_1 - E_2)^2} \sin^2\left(\frac{t}{2\hbar}\sqrt{4\beta^2 + (E_1 - E_2)^2}\right)$$
(II.40)

On retrouve l'expression de l'équation II.37 lorsque l'écart entre les niveaux  $E_1$  et  $E_2$ tend vers 0. La figure II.35 illustre le comportement de  $P_2(t)$  pour différentes valeurs de  $E_1 - E_2$ . Lorsque les deux niveaux sont différents, la probabilité de présence de l'électron dans la sphère 2 ne monte plus jamais à 1. Plus les niveaux sont écartés, plus le maximum de probabilité de présence de l'électron dans la sphère 2 est bas. Dès que les niveaux 1 et 2 sont différents, on ne pourra plus dire qu'il y a eu transition de l'électron dans la sphère 2. L'électron reste toujours en partie dans la sphère 1. Cette partie est d'autant plus importante que l'écart entre les niveaux est grand. A la différence du cas symétrique, la période des oscillations T ne peut plus être vue comme le temps de transition de l'électron de la sphère 1 vers la sphère 2. On peut extraire la valeur de  $\beta$  de celles de Tet du maximum  $p_{max}$  de la probabilité de présence (équation II.40) :

$$\beta = \frac{\hbar\pi}{T} p_{max} \tag{II.41}$$

Au-delà de ce modèle à deux niveaux, la situation est plus compliquée dans ce cas dissymétrique. En effet, dans le cas où l'électron est initialement dans la plus petite sphère, il va être beaucoup plus sensible aux niveaux de la grosse sphère situé face à lui que celui du bas de la bande. Il y a peu de chance de trouver un niveau exactement à la même énergie. La probabilité de présence sera donc un mélange complexe de probabilités de présence telles que nous les avons vues dans le modèle à deux niveaux, avec des périodes et des maxima différents pour chacun des niveaux de la sphère d'arrivée voisins de ceux de la sphère de départ. Il ne sera donc plus possible, non seulement de calculer une valeur de  $\beta$  mais en plus de donner un sens à une valeur unique de ce couplage. La situation est similaire dans le cas de la transition d'une grande vers une petite sphère, sauf que le couplage étant encore plus faible, la probabilité de présence sera également plus faible et plus différente d'une simple oscillation.

C'est pourquoi on va considérer que la transition assitée par phonon peut se décomposer en deux étapes : l'alignement des niveaux électroniques les plus proches par le couplage électron-phonon, puis le couplage électronique pur entre ces deux niveaux. Dans le cas dissymétrique, on fera ainsi le calcul de la probabilité de présence en fonction du

88

#### 4 Transition entre cristallites par effet tunnel

temps en imposant un potentiel sur la sphère d'arrivée de manière à aligner les niveaux de départ et d'arrivée. Il n'est pas concrètement possible de parvenir à aligner exactement deux niveaux de manière à obtenir une probabilité de présence comme dans le cas symétrique :  $P_2(t) = \sin^2(\frac{\beta t}{\hbar})$ . Par contre, nous avons constaté que notre précision nous permet de rapprocher suffisamment deux niveaux pour obtenir la variation donnée par l'équation II.40. En utilisant la relation II.41, on parviendra ainsi à déterminer  $\beta$  dans tous les cas.

### 4.3.2 Calcul utilisant la structure électronique complète

L'état initial ne doit pas être un état propre de la cristallite complète (les deux sphères reliées par le cylindre) si on veut observer une probabilité de présence oscillant d'une sphère à l'autre. L'état initial est choisi comme étant un des états de la sphère 1,  $\psi_i^1$ . A l'instant t immédiatement supérieur à 0, l'électron est placé dans la cristallite complète. Il n'est donc plus dans un état propre pour t > 0. Ecrivons sa fonction d'onde  $\Psi(t)$  comme une combinaison linéaire des fonctions propres de la cristallite formée des deux sphères reliées par le cylindre  $\psi_j^{1\cup 2}$ . Cela donne :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{j} a_{j}^{1\cup 2} \exp(-i\frac{E_{j}^{1\cup 2}t}{\hbar}) |\psi_{j}^{1\cup 2}\rangle$$
(II.42)

A t = 0, la projection de  $\Psi$  sur  $\psi_j^{1\cup 2}$  permet d'obtenir les coefficients  $a_j^{1\cup 2}$ :

$$\begin{aligned} \langle \psi_j^{1\cup 2} | \Psi(t=0) \rangle &= \langle \psi_j^{1\cup 2} | \psi_i^1 \rangle \\ &= \langle \psi_j^{1\cup 2} | \sum_j a_j^{1\cup 2} \psi_j^{1\cup 2} \rangle = a_j^{1\cup 2} \end{aligned} \tag{II.43}$$

car les fonctions propres ont été construites orthonormées. En décomposant les fonctions propres de la structure complète dans la base des orbitales atomiques  $\phi_k$ , où l'indice k désigne les fonctions atomiques pour tous les atomes, on obtient :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{j,k} \langle \psi_j^{1\cup 2} | \psi_i^1 \rangle c_{j,k}^{1\cup 2} \exp(-i\frac{E_j^{1\cup 2}t}{\hbar}) | \phi_k \rangle \tag{II.44}$$

La probabilité de présence dans la sphère 2 est simplement la somme des probabilités de présence sur chacun des atomes de cette sphère. En ne sommant que sur les k relatifs à des atomes de la sphère 2, elle s'écrit sous la forme :

$$P_2(t) = \sum_{k \in sph \wr re2} \left| \sum_j \langle \psi_j^{1 \cup 2} | \psi_i^1 \rangle c_{j,k}^{1 \cup 2} \exp(-i\frac{E_j^{1 \cup 2}t}{\hbar}) \right|^2 \tag{II.45}$$



Figure II.36: Probabilité de présence dans la sphère 2 en fonction du temps d'un électron situé au temps t = 0 dans la sphère 1. Les deux sphères ont un diamètre de 2 nm. Le cylindre a une longueur de 1,3 nm et un rayon de 4 Å. Une valeur de  $\beta = 0,34$  meV a été déduite de la période des oscillations T = 6,1 ps.



Figure II.37: Premiers niveaux dans la bande de conduction de la structure complète et d'une sphère seule, correspondant à la figure II.36.

Ce calcul a d'abord été appliqué au cas des électrons. La figure II.36 représente la probabilité de présence dans la seconde sphère en fonction du temps. L'électron est dans une structure symétrique dont les dimensions sont précisées dans la légende. La probabilité de présence a une allure très proche de celle de  $\sin^2(x)$  et la période vaut T = 6,1 ps. On peut en déduire la valeur du couplage :  $\beta = 0.34$  meV. La figure II.37 donne les premiers niveaux de la bande de conduction d'une des sphères et de la structure complète. Le niveau le plus bas de la sphère se décale nettement vers les plus basses énergies et la levée de dégénérescence donne une valeur pour  $\beta$  tout à fait compatible avec la première valeur déterminéee : 0,33 meV. On peut donc espérer que pour des situations plus compliquées la détermination de  $\beta$  grâce à la probabilité de présence sera valable. Pour construire  $\Psi(t)$  dans ce cas, il n'est pas nécessaire de prendre beaucoup de niveaux j. En effet, comme nous le vérifions par l'allure de la probabilité de présence très proche de celle obtenue dans un modèle à deux niveaux, le couplage a lieu essentiellement entre les deux niveaux les plus bas de la bande de conduction des sphères. Comme le bas de cette bande est constitué de 6 niveaux rapprochés pour chaque sphère, nous sommes allés jusqu'à 12 états j dans la somme qui donne  $\Psi(t)$ . Le calcul de la structure électronique de la cristallite formée des deux sphères et du cylindre n'est matériellement possible que pour quelques niveaux grâce à la diagonalisation du hamiltonien par la méthode de Lanczos (partie 4 du premier chapitre). Cette limitation du nombre d'états explique que la probabilité de présence (figure II.36) ne monte pas strictement à 1.

Les figures II.38 et II.39 représentent les probabilités de présence de l'électron dans une structure dissymétrique. Dans la première de ces deux figures, l'électron est initialement dans la plus grosse des deux sphères. La seconde figure représente la situation complémentaire, la transition d'une petite vers une grosse sphère. Dans ce cas,  $\Psi(t)$  a été construite à partir de nombreux niveaux j, car il faut au moins que les deux états du bas de la bande de conduction soient compris dans la fonction d'onde totale pour qu'un couplage entre les deux sphères soit pris en compte. Ces états sont obtenus par itération, en appliquant la méthode de Lanczos pour déterminer quelques niveaux au-dessus d'une valeur entrée, puis en incrémentant cette valeur pour déterminer les états suivants. Des précautions particulières ont été prises pour les niveaux dégénérés afin de ne pas omettre accidentellement un des états correspondants à une même énergie. Dans un cas comme dans l'autre, la probabilité de transition vers un niveau d'énergie différente est faible. L'électron reste dans la sphère initiale.

Les figures II.40 et II.41 montrent le changement important dans l'allure des probabilités de présence dans la seconde sphère lorsque les niveaux de la première sphère ont été décalés de manière à ce que deux niveaux coïncident. En effet, une oscillation sinusoïdale apparaît et l'allure se rapproche de celle de la figure II.36. Le maximum reste cependant plus petit que 1 : les niveaux ne sont confondus qu'à notre précision près. Or



Figure II.38: Probabilité de présence dans une sphère de diamètre 2,2 nm en fonction du temps d'un électron situé au temps t = 0 dans une sphère de diamètre 2,4 nm. Le cylindre a une longueur de 9,6 Å et un rayon de 4 Å.



Figure II.39: Probabilité de présence dans une sphère de diamètre 2,4 nm en fonction du temps d'un électron situé au temps t = 0 dans une sphère de diamètre 2,2 nm. Le cylindre a une longueur de 9,6 Å et un rayon de 4 Å.



Figure II.40: Probabilité de présence dans la petite sphère de la structure de la figure II.38. Les niveaux de la grosse sphère sont décalés de 97 meV de manière à ce que les bas de bande de conduction des deux sphères soient résonnants. Une valeur de  $\beta = 160 \ \mu eV$ a été déduite de la période  $T = 7,6 \ ps$ et du maximum  $p_{max} = 0,35$  des oscillations.



Figure II.41: Probabilité de présence dans la grosse sphère de la structure de la figure II.39. Les niveaux de la petite sphère sont décalés de 39 meV de manière à ce que son bas de bande de conduction ait la même énergie que l'état d'énergie inférieure et le plus proche dans la bande de conduction de la grosse sphère. Une valeur de  $\beta = 82$  $\mu eV$  a été déduite de la période T =21 ps et du maximum  $p_{max} = 0,67$  des oscillations.

le couplage  $\beta$  est très petit. Ce qui fait que l'on a plutôt une situation où deux niveaux sont légèrement écartés. La formule de l'équation II.41 permet d'extraire  $\beta$  à partir de la période T et du maximum  $p_{max}$  des oscillations. Les valeurs obtenues sont 160  $\mu$ eV et 82  $\mu$ eV respectivement à partir de la plus grosse et de la plus petite sphère. Ces valeurs sont voisines. C'est le couplage électron-phonon essentiellement qui rend dissymétrique la probabilité de transition.

Le calcul de la probabilité de présence a également été réalisé pour les trous. La situation est compliquée par la dégénérescence du sommet de la bande de valence. De plus, deux groupes d'états dégénérés s'alternent au sommet de la bande de valence. Ils donnent des couplages  $\beta$  différents. L'annexe A.IV reprend les étapes qui nous ont permis de retenir un  $\beta$  caractérisant la transition par effet tunnel d'un trou entre deux cristallites.

# 4.3.3 Une loi de $\beta$ en fonction des dimensions permet le calcul complet de la probabilité de transition

Le couplage électronique  $\beta$  a été calculé pour plus de 100 structures différentes. Environ la moitié de ces structures sont symétriques, le couplage pour les autres structures, dissymétriques, est obtenu en alignant les niveaux de départ et d'arrivée de la particule selon la procédure décrite dans le paragraphe précédent. Le diamètre des sphères varie entre 1,4 et 3,2 nm, le rayon du cylindre entre 3 et 5 Å et sa longueur entre 0,7 et 3,9 fois le rayon des sphères. Le petit calcul du recouvrement (équation I.18) entre les fonctions d'onde dans un double puits a servi d'inspiration pour obtenir une loi de  $\beta$ . Cela donne pour les électrons :

$$\beta = 283 \left( \frac{E_{sph}^{c}}{(E_{cyl}^{c})^{2}} \right)^{6,1} \exp\left(-0,396 \, l_{cyl} \left( E_{cyl}^{c} - E_{sph}^{c} \right)^{0,49} \right) \tag{II.46}$$

Dans cette expression, les énergies de la bande de conduction dans la sphère  $E_{sph}^c$  et le cylindre  $E_{cyl}^c$  sont en eV. La longueur du cylindre est en Å. On reconnaît la dépendance exponentielle en fonction de la largeur de la barrière et de la racine carrée de la hauteur de barrière. La figure II.42 montre que l'équation II.46 reproduit bien la valeur de  $\beta$  obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps dans une base d'orbitales atomiques. 66 % des valeurs sont reproduites à un rapport 2 près, et 85 % à un rapport 3. Ce n'est probablement pas la seule expression qui ajuste les calculs complets, mais elle donne une bonne idée de la valeur de  $\beta$  sur quelques 9 ordres de grandeur (tableau II.1).



Figure II.42: Histogramme des rapports entre le  $\beta$  calculé complètement et la formule II.46.

Tableau II.1: Valeurs extrémales du couplage électronique entre deux sphères pour les structures étudiées. Cas d'un électron. Les dimensions de la structure sont le diamètre de la première sphère, de la deuxième, le rayon et la longueur du cylindre.

Dimensions	$\beta(eV)$ , calcul complet	$\beta(eV)$ , formule II.46
1,8 nm; 1,6 nm; 5 Å ; 1,0 nm	11 meV	5,1 meV
2,2 nm; 2,2 nm; 3 Å ; 4,2 nm	$5,2~{ m peV}$	$5,5  { m peV}$

Sur le même modèle, le couplage pour un trou peut être écrit sous la forme :

$$\beta = 4,67 \left( \frac{|E_{sph}^{v}|}{(E_{cyl}^{v})^{2}} \right)^{2,5} \exp\left(-0,361 \, l_{cyl} \left(E_{sph}^{v} - E_{cyl}^{v}\right)^{0,21}\right)$$
(II.47)

Cette expression donne la valeur la plus élevée des quatre couplages pour le sommet de la bande de valence, à un facteur 2 près pour quelques 30 cas de structures symétriques. L'accord est donc obtenu sur 5 ordres de grandeur. Dans le cas des électrons, la même loi de  $\beta$  donne de bons résultats à la fois pour les structures symétriques et dissymétriques. Forts de cette constation, nous nous sommes limités au calcul du  $\beta$  des trous pour des structures symétriques.

Pour compléter le tout, il faut pouvoir obtenir les valeurs des énergies  $E_{sph}^c$  et  $E_{cyl}^c$ , dans le cas de la bande de conduction, lorsque l'on connaît les dimensions de la structure. Le niveau de bas de bande est obtenu par une formule ajustée sur les calculs des niveaux d'énergie à un électron. Une densité moyennée des états dans la bande permet ensuite d'estimer l'écart entre les niveaux de départ et d'arrivée.  $E_{cyl}^c$  est évalué en calculant les états propres à un électron du cylindre seul. L'annexe A.V donne plus de détails sur les ajustements employés et leur mise en œuvre. Les lois utilisées ne sont pas exactes, mais elles sont suffisamment proches des résultats du calcul atomique pour donner une bonne valeur moyennée. Pour l'utilisation que nous voulons faire de ces probabilités de transition, le calcul de la conductivité du silicium poreux, cela convient tout à fait. En effet, la structure poreuse est extrêmement désordonnée, notamment en ce qui concerne la forme du squelette. Alors peu importe si la probabilité de transition n'est pas exactement celle de la structure parfaite que nous voulons étudier, on ne sait pas concrètement quelles sont les dimensions et la forme exacte de la cristallite. D'autre part, comme nous avons imposé que les lois aient un comportement correct lorsque les tailles augmentent et que l'on tend vers un matériau massif, on peut ainsi espérer que leur utilisation en dehors du domaine où elles ont été validées (tailles supérieures à 3 nm) n'est pas aberrante.

Un exemple de calcul de la probabilité de transition incluant le couplage électronphonon et réalisé en utilisant la méthode détaillée dans l'annexe A.V est donné sur la figure II.43 pour une structure dissymétrique, dans le cas d'une transition de la grosse vers la plus petite sphère et dans le cas inverse, qui est bien sûr le plus rapide. Le rayon

Figure II.43: Probabilité de transition d'un électron entre deux cristallites de 2,6 et 3 nm, dans le sens petite vers grosse (—) et grosse vers petite (- - - -). La longueur du pont est de 1,5 nm et le calcul a été réalisé à 300K.



du cylindre, qui fixe la hauteur de la barrière à franchir, est un paramètre critique dans le calcul de la probabilité de transition. On obtient ainsi une variation sur quelques 10 ordres de grandeur lorsque le rayon passe de 1 à 0,3 nm. La transition peut être très rapide, de l'ordre de la picoseconde.

Le temps de vie radiatif a été calculé à partir des états à un électron. Il est faible pour les cristallites de petite taille. Pour les grosses cristallites, ce temps de recombinaison devient plus élevé, la transition radiative sans l'aide des phonons devient improbable comme dans le matériau massif. Le temps de recombinaison radiative d'un exciton a également été calculé. Plusieurs points ont été déduits en faveur du modèle à deux niveaux pour expliquer la dépendance en température du temps de vie radiatif, même si ce problème n'est que partiellement résolu. Il a ensuite été montré que le processus de recombinaison par effet Auger est beaucoup plus rapide dans des nanocristallites que dans le matériau massif. Ceci permet d'expliquer la saturation de l'intensité de photoluminescence pour des intensités d'excitation élevées, ainsi que l'extinction sélective de la photoluminescence avec une différence de potentiel. Le temps de transition entre deux cristallites, par effet tunnel à travers un cylindre qui les relie, a été calculé. Le couplage électron-phonon doit être pris en compte pour le cas le plus fréquent d'une structure dissymétrique. Une loi analytique du couplage électronique, obtenue à partir des résultats CLOA, permet d'obtenir facilement la probabilité de transition à partir des dimensions des sphères et du cylindre. Cette probabilité varie sur de nombreux ordres de grandeur et est très sensible au rayon du cylindre et à la dissymétrie entre les sphères.

# Bibliographie

- <sup>1</sup> I. Mihalcescu, Thèse à l'Université Joseph Fourier de Grenoble (1994).
- <sup>2</sup> J.-C. Vial, A. Bsiesy, G. Fishman, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, R. M. Macfarlane, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 283, 241 (1993).
- <sup>3</sup> P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead, J. Condens. Matter 5, L91 (1993).
- <sup>4</sup> J.-C. Merle, M. Capizzi, P. Fiorini, A. Frova, Phys. Rev. B 17, 4821 (1978).
- <sup>5</sup> L. Landau, E. Lifchitz, Physique théorique, Tome 3, Mécanique Quantique (Mir, Moscou, 1988), Chap. IV.
- <sup>6</sup> D. L. Dexter, Solid State Physics édité par F. Seitz, D. Turnbull (Academic, New York, 1958), Vol. 6, page 360.
- <sup>7</sup> C. Delerue, Thèse à l'Université de Lille I (1989).
- <sup>8</sup> J. Petit, G. Allan, M. Lannoo, Phys. Rev. B 33, 8595 (1986).
- <sup>9</sup> C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, R. Greef, Thin Solid Films 125, 157 (1985).
- <sup>10</sup> I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P. A. Badoz, Appl. Phys. Lett. **62**, 1155 (1993).
- <sup>11</sup> C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, Phys. Rev. B 48, 11024 (1993).
- <sup>12</sup> M. S. Hybertsen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 256, 179 (1992).
- <sup>13</sup> J.-C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, R. M. Macfarlane, Phys. Rev. B 45, 14171 (1992).
- <sup>14</sup> M. Schoisswohl, J.-L. Cantin, M. Chamarro, H. J. von Bardeleben, Phys. Rev. B 52, 104 (1995).

- <sup>15</sup> M. Chamarro, M. Dib, V. Voliotis, A. Filoramo, P. Roussignol, T. Gacoin, J.-P. Boilot, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, à paraître dans *Phys. Rev. B*.
- <sup>16</sup> C. Tserbak, H. M. Polatoglou, G. Theodorou, Phys. Rev. B 47, 7104 (1993).
- <sup>17</sup> E. Martin, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **50**, 18258 (1994).
- <sup>18</sup> M. Hirao, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **358**, 3 (1995).
- <sup>19</sup> A. Bsiesy, F. Muller, I. Mihalcescu, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Hérino, R. Romestain, J.-C. Vial, *Light Emission from Silicon*, édité par J.-C. Vial, L. T. Canham, W. Lang (Elsevier North Holland, 1993), page 29.
- <sup>20</sup> I. Mihalcescu, J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Muller, R. Romestain, E. Martin, C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, Phys. Rev. B 51, 17605 (1995).
- <sup>21</sup> P. T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, London, 1991).
- <sup>22</sup> Properties of Silicon, EMIS Datareviews Series No. 4 (INSPEC, London, UK, 1988).
- <sup>23</sup> T. Keil, Phys. Rev. 140, A601 (1966).
- <sup>24</sup> J. Bourgoin, M. Lannoo, Points Defects in Semiconductors II édité par M. Cardona (Springer-Verlag, New York, 1983).
- <sup>25</sup> C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, E. Martin, I. Mihalcescu, J.-C. Vial, R. Romestain, F. Muller, A. Bsiesy, Phys. Rev. Lett. 75, 2228 (1995).
- <sup>26</sup> D. Goguenheim, Thèse à l'Université de Lille I (1992).
- <sup>27</sup> J. M. Lauerhaas, M. J. Sailor, *Science* **261**, 1567 (1993).
- <sup>28</sup> M. Ben-Chorin, A. Kux, I. Schechter, Appl. Phys. Lett. **64**, 481 (1994).

# Chapitre III

# Transport par sauts entre des cristallites de silicium

L'étude du transport dans le silicium poreux est compliquée par l'existence d'états localisés et le désordre du matériau. Dans ce dernier chapitre, nous présentons un traitement basé sur les calculs des probabilités de transition entre cristallites présentés à la fin du chapitre précédent. Son principal intérêt est qu'il est applicable non seulement au silicium poreux, mais également à des réseaux de cristallites interconnectées qui pourraient être réalisés dans le futur. Dans ces systèmes, l'importance des petites fluctuations de taille dues au faible volume rend indispensable la prise en compte du désordre. Dans une première partie, la méthode de calcul de la conductivité est exposée. Appliqué à des systèmes modèles (deuxième partie), ce calcul permet de révéler les comportements typiques et les limites de la méthode. Dans le cas du silicium poreux, le transport est modélisé grâce à une structure proche du seuil de percolation (troisième partie). Ceci nous amène finalement à revenir sur la formation de la couche poreuse.

## 1 Méthode de calcul de la conductivité

Le modèle du confinement quantique des porteurs qui a été le fil conducteur jusqu'ici amène naturellement à l'étude du transport par sauts. En effet, considérons une structure formée de cristallites de taille nanométrique reliées entre elles (figure III.1). Les zones plus étroites forment des barrières qui confinent le porteur. Sa fonction d'onde se trouve donc localisée et le déplacement dans la structure peut avoir lieu, dans ce schéma, par saut d'un état localisé à un autre. Une telle structure formée de cristallites reliées entre elles



Figure III.1: Transport par sauts dans un fil ondulé.

peut bien sûr modéliser le silicium poreux, mais aussi tout autre système formé de boîtes quantiques reliées entre elles. Le désordre est extrêmement grand dans le silicium poreux, et intervient de toute façon dans un système de taille quantique où des fluctuations qui ne peuvent être évitées, de quelques atomes par exemples, auront une grande importance vu le petit volume de la boîte. Pour calculer la conductivité, il faut donc résoudre un problème double : le transport par sauts et le désordre.

### 1.1 Conductivité par sauts dans un milieu désordonné

Les auteurs des références 1 à 7 sont à l'origine de la méthode de calcul de la conductivité dont nous présentons dans la suite une justification simplifiée. Gardons à l'esprit une représentation du silicium poreux sous la forme d'un réseau désordonné de cristallites reliées entre elles. De nombreux degrés de liberté sont enlevés à l'électron qui doit restreindre ses déplacements au squelette de silicium. Cette contrainte ajoutée au désordre de la structure fait comprendre intuitivement une propriété que l'on peut démontrer rigoureusement : la diffusion de l'électron est dite anormale à l'échelle microscopique. On entend par cette dénomination une dépendance en fonction du temps du coefficient de diffusion de la particule. A l'échelle mésoscopique cependant, lorsque la distance moyenne parcourue par l'électron devient supérieure à la longueur de corrélation qui caractérise le système, un coefficient de diffusion D constant peut être défini. On parle dans ce cas de diffusion normale. Les équations de Fick régissant la diffusion des électrons de densité

#### 1 Méthode de calcul de la conductivité

 $n(\vec{r},t)$  à la position  $\vec{r}$  et à l'instant t s'écrivent :

$$\frac{\partial n(t,\vec{r})}{\partial t} = \frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{J}$$

$$\vec{J} = eD \, \overrightarrow{\operatorname{grad}} n(t,\vec{r})$$
(III.1)

La transformée de Laplace  $F(\omega)$  de la fonction f(t) est définie dans le cas particulier d'une variable complexe de partie réelle nulle et de partie imaginaire égale à  $i\omega$ :

$$F(\omega) = \int_0^\infty e^{-(\alpha + i\omega)t} f(t)dt \qquad \alpha \to 0^+$$
(III.2)

Appliquée aux équations de Fick III.1, dans le cas d'un système à une dimension, elle donne :

$$i\omega N(\omega, x) = D \frac{\partial^2 N(\omega, x)}{\partial x^2}$$
 (III.3)

ce qui permet d'obtenir  $N(\omega, x)$  :

$$N(\omega, x) = \frac{1+i}{2} \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \frac{n_0}{i\omega} \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} |x|(1+i)\right)$$
(III.4)

Le coefficient de normalisation a été obtenu grâce à la transformée de Laplace de la condition de normalisation pour les  $n_0$  électrons du système :

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(t,x)dx = 1 \xrightarrow{\mathcal{L}} \int_{-\infty}^{\infty} N(\omega,x)dx = \frac{1}{i\omega}$$
(III.5)

La valeur moyenne de la distance au carrée  $\overline{x^2(t)}$  parcourue par l'électron au temps t est liée à D. Pour voir cela, prenons la transformée de Laplace de  $\overline{x^2(t)}$ :

$$\overline{x^2(t)} = \frac{1}{n_0} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 n(t, x) dx \xrightarrow{\mathcal{L}} \mathcal{L}\left\{\overline{x^2(t)}\right\} = \frac{1}{n_0} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 N(\omega, x) dx \qquad (\text{III.6})$$

En utilisant l'expression III.4, on obtient :

$$\mathcal{L}\left\{\overline{x^2(t)}\right\} = \frac{2D}{(i\omega)^2} \tag{III.7}$$

qui se généralise pour un système de dimension d à :

$$\mathcal{L}\left\{\overline{r^2(t)}\right\} = \frac{2dD}{(i\omega)^2} \tag{III.8}$$

Dans le cas de la diffusion normale, D est constant et la transformée inverse de cette équation permet de retrouver la dépendance linéaire en fonction de t de  $\overline{r^2(t)}$ :

$$\overline{r^2(t)} = 2dDt \tag{III.9}$$

Dans le cas d'une diffusion anormale, D n'est pas constant et on ne peut donc pas faire cette opération. Mais on sait, grâce à l'équation III.8, que :

$$D(\omega) = -\frac{\omega^2}{2d} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \overline{r^2(t)} dt$$
(III.10)

Or cette expression est particulièrement intéressante dans le cas du transport par sauts. Le déplacement se fait en effet entre des sites localisés, repérés par  $\vec{s}$ . Soit  $p(\vec{s}, t | \vec{s_0})$  la probabilité qu'un électron qui se trouvait à l'instant t = 0 en  $\vec{s_0}$  se trouve à l'instant t au site  $\vec{s}$ . Si on suppose que tous les sites sont équivalents, le résultat ne dépend pas du site  $\vec{s_0}$  choisi et on peut alors écrire :

$$\overline{r^2(t)} = \sum_{\vec{s}} (\vec{s} - \vec{s_0})^2 p(\vec{s}, t | \vec{s_0})$$
(III.11)

Dans un système désordonné, la configuration exacte des sites  $\vec{s}$  n'est pas connue. Il convient donc de faire une moyenne sur les configurations possibles, qui sera notée  $\langle \ldots \rangle$ . Pour faire cette moyenne, nous allons nous placer sur un réseau régulier. La moyenne portera donc sur  $p(\vec{s}, t | \vec{s_0})$  uniquement. Ce réseau est virtuel. Cela signifie que l'on ne se limite pas à représenter le squelette de silicium par un ensemble de cristallites situées sur les nœuds d'un réseau régulier. Nous reviendrons sur ce problème dans la partie suivante. On peut déterminer  $D(\omega)$  dans cet esprit, en utilisant la transformée de Laplace de  $p(\vec{s}, t | \vec{s_0})$ :

$$D(\omega) = -\frac{\omega^2}{2d} \sum_{\vec{s}} (\vec{s} - \vec{s_0})^2 \langle P(\vec{s}, \omega | \vec{s_0}) \rangle$$
(III.12)

La relation d'Einstein :

$$\sigma = \frac{ne^2}{kT}D\tag{III.13}$$

relie la constante de diffusion D à la conductivité  $\sigma$ . n est la densité de porteurs. Supposons que cette relation est encore valable dans le cas où ces grandeurs dépendent de la fréquence. L'expression III.12 de  $D(\omega)$  insérée dans l'équation III.13 donne alors la conductivité  $\sigma(\omega)$ :

$$\sigma(\omega) = -\frac{ne^2}{kT}\frac{\omega^2}{2d}\sum_{\vec{s}}(\vec{s}-\vec{s_0})^2 \langle P(\vec{s},\omega|\vec{s_0})\rangle \tag{III.14}$$

Avant de détailler une approximation qui permet de calculer la somme des termes moyennés, donnons quelques précisions supplémentaires sur le calcul qui vient d'être présenté. La généralisation de la relation d'Einstein est une des approximations clefs de ce calcul de la conductivité d'un système où le transport se fait par sauts. Il faut cependant noter que la détermination de cette conductivité  $\sigma(\omega)$  peut être faite dans la théorie quantique du transport. Si on se limite à la réponse linéaire du système à un champ électrique sinusoïdal, la formule de Kubo<sup>8,1</sup> donne la conductivité, exprimée grâce à la fonction d'autocorrélation des vitesses. Lorsque le problème est ramené aux variables de position<sup>2</sup>, l'expression de la conductivité obtenue est celle de l'équation III.14. Ceci valide donc la généralisation de la relation d'Einstein lorsque la conductivité et la diffusion dépendent de la pulsation  $\omega$ . Ce genre de calculs avait été développé notamment pour l'application au cas du transport par impuretés<sup>2</sup>.

La conclusion principale de ce calcul est que la connaissance des fluctuations internes au système en l'absence de champ électrique permet, par l'intermédiaire de la formule III.14, de donner la réponse linéaire du système à cette force externe.

### 1.2 La CPA (Coherent Potentiel Approximation)

Bien que l'expression de la conductivité III.14 ait une forme simple, il reste encore une difficulté qui consiste à évaluer le terme  $\langle P(\vec{s}, \omega | \vec{s_0}) \rangle$ . Pour cela, profitant de la discrétisation propre au cas du transport par sauts, nous allons construire une équation maîtresse qui décrit l'évolution au cours du temps de  $p(\vec{s}, t | \vec{s_0})$ . Soit un électron situé au temps t sur le site  $\vec{s}$ . Sa probabilité de présence sur le site  $\vec{s}$  augmente pendant un intervalle de temps proportionnellement à la probabilité de saut à partir d'un site  $\vec{s'}$  vers le site  $\vec{s}$ . D'autre part, il y a une probabilité pour qu'un saut ait lieu à partir du site  $\vec{s}$  vers l'un des autres sites  $\vec{s'}$ . Cette quantité contribue à diminuer la probabilité de présence sur le site  $\vec{s}$ . En notant  $W_{\vec{s},\vec{s'}}$  la probabilité par unité de temps qu'un saut ait lieu du site  $\vec{s}$  vers le site  $\vec{s'}$ , cela donne :

$$\frac{\partial p(\vec{s},t|\vec{s_0})}{\partial t} = -\left[\sum_{\vec{s}'} W_{\vec{s},\vec{s}'}\right] p(\vec{s},t|\vec{s_0}) + \sum_{\vec{s}'\neq\vec{s}} W_{\vec{s}',\vec{s}} p(\vec{s}',t|\vec{s_0})$$
(III.15)

Simplifions le problème en considérant les termes  $W_{\vec{s},\vec{s}'}$  nuls au-delà du premier voisin. Cette approximation fait que le variable range hopping ne sera pas pris en compte dans le modèle. Le variable range hopping désigne un processus de transport par saut compétitif à basse température. Lorsque les voisins d'un site ont une énergie très différente de celui-ci, le saut vers ces sites est d'autant plus difficile que la température est basse. Un autre processus est le saut vers un site plus éloigné d'énergie proche de celle de l'état initial. Il y a donc un compromis entre la distance à parcourir et l'énergie à fournir, qui fait que le saut aura lieu à des distances variables, d'où le nom de variable range *hopping*. L'approximation qui consiste à ne prendre en compte que les sauts entre plus proches voisins nous convient parfaitement : nous avons calculé dans la partie 4 du deuxième chapitre la probabilité de transition entre deux sites voisins, représentés par des cristallites sphériques de silicium. En supposant que la connection de ces cristallites avec leur environnement (autres cristallites) aura une influence négligeable sur la valeur de la probabilité de transition, on peut ainsi appliquer les résultats du temps de transition par effet tunnel assisté par phonons.

La première approche qui vient à l'esprit est de rendre le système homogène, en remplaçant le terme  $W_{\vec{s},\vec{s}'}$ ,  $\vec{s}'$  désignant les premiers voisins de  $\vec{s}$ , par une valeur qui ne dépende pas des sites  $\vec{s}$  et  $\vec{s}'$ . Ceci peut être fait d'une manière très simple, en prenant comme valeur la moyenne sur un ensemble de configurations possibles. Notons  $W_m$  cette valeur. Dans ce cas, l'équation III.15 devient pour une chaîne linéaire de pas a:

$$\frac{\partial p(x,t|x_0)}{\partial t} = -W_m \left( p(x+a,t|x_0) + p(x-a,t|x_0) - 2p(x,t|x_0) \right)$$
(III.16)

dont la transformée de Laplace est :

$$i\omega P(x,\omega|x_0) - p(x,t=0|x_0) = W_m \big( P(x+a,\omega|x_0) + P(x-a,\omega|x_0) - 2P(x,\omega|x_0) \big)$$
(III.17)

Pour calculer  $D(\omega)$ , il faut exprimer la quantité :

$$\sum_{x} (x - x_0)^2 P(x, \omega | x_0) = \sum_{n = -\infty}^{+\infty} (na)^2 P(na + x_0, \omega | x_0)$$
(III.18)

Cette expression peut-être obtenue grâce à une petite manipulation, qui consiste à multiplier chaque membre de l'équation III.17 par  $(na)^2$ , puis à sommer de  $n = -\infty$  à  $+\infty$ . Cela donne finalement :

$$i\omega \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (na)^2 P(na+x_0,\omega|x_0) = \frac{2aW_m}{i\omega}$$
(III.19)

Soit l'expression de la diffusion généralisée :

$$D(\omega) = a^2 W_m \tag{III.20}$$

Les mesures effectuées sur le silicium poreux<sup>9</sup> qui sont présentées dans la partie 3.1 de ce chapitre montrent que la conductivité varie en fonction de la fréquence. L'approximation qui vient d'être exposée ne convient donc pas, puisque le résultat obtenu est une diffusion, et par conséquent une conductivité, indépendante de la fréquence.

Une autre approximation, moins grossière, a été développée originellement pour calculer la conductivité continue d'un réseau de résistances<sup>4</sup>, puis généralisée au calcul de la conductivité alternative dans un réseau quelconque, au même moment par deux groupes différents<sup>5,6</sup>. Elle consiste à construire un milieu moyen, ce qui permettra d'utiliser l'expression III.20, mais de manière auto-cohérente, d'où son nom de *Coherent Potential Approximation* (CPA). Pour construire ce milieu moyen, commençons par prendre la transformée de Laplace de l'équation maîtresse III.15. Elle se met sous la forme :

$$\left(i\omega + \sum_{\vec{s}'} W_{\vec{s},\vec{s}'}\right) P(\vec{s},\omega|\vec{s_0}) - \sum_{\vec{s}'\neq\vec{s}} W_{\vec{s}',\vec{s}} P(\vec{s}',\omega|\vec{s_0}) = \delta(\vec{s},\vec{s_0})$$
(III.21)

que l'on peut écrire sous forme matricielle :

$$(i\omega\hat{I} - \hat{H})\hat{P}(\omega) = \hat{I}$$
(III.22)

où  $\hat{P}(\omega)$  est l'opérateur associé à  $P(\vec{s}, \omega | \vec{s_0})$  et les termes diagonaux de l'opérateur  $\hat{H}$  sont  $-\sum_{\vec{s}'} W_{\vec{s},\vec{s}'}$ , les termes non-diagonaux  $W_{\vec{s}',\vec{s}}$ . Par la forme de l'équation III.22, le couple  $(\hat{H}; \hat{P})$  s'apparente au couple formé par un hamiltonien et sa fonction de Green. Cette analogie avec un hamiltonien au sens habituel va permettre d'utiliser l'approximation auto-cohérente, initialement mise en place pour le cas d'un "véritable" hamiltonien, celui d'un système désordonné<sup>5,7,6</sup>. En effet, la solution de l'équation III.22 donne l'expression de  $P(\vec{s}, \omega | \vec{s_0})$ :

$$P(\vec{s},\omega|\vec{s_0}) = \langle \vec{s}|(i\omega\hat{I} - \hat{H})^{-1}|\vec{s_0}\rangle$$
(III.23)

Pour la valeur moyenne de P, on va définir un hamiltonien  $\hat{\Sigma}$  tel que :

$$\langle P(\vec{s},\omega|\vec{s_0})\rangle = \langle \vec{s}|(i\omega\hat{I} - \hat{\Sigma})^{-1}|\vec{s_0}\rangle$$
(III.24)

soit :

$$\langle (i\omega\hat{I} - \hat{H})^{-1} \rangle = (i\omega\hat{I} - \hat{\Sigma})^{-1}$$
(III.25)

Si on définit l'opérateur  $\hat{V}$  comme la différence entre  $\hat{H}$  et  $\hat{\Sigma}$ , la relation de Dyson<sup>10</sup> permet de réécrire l'équation III.25 sous la forme :

$$\langle \hat{V}(\hat{I} - \langle \hat{P} \rangle \hat{V})^{-1} \rangle = 0$$
 (III.26)

Jusqu'ici, il n'y a pas encore eu d'approximation,  $\hat{\Sigma}$  est le hamiltonien d'un système dont la fonction de Green coïncide avec la fonction de Green moyenne du hamiltonien  $\hat{H}$ . Mais on s'est ramené comme voulu au problème d'un milieu homogène. Ce milieu est caractérisé par une probabilité de transition entre sites que l'on notera  $W_c$  et que l'on va définir dans la suite.

Pour déterminer  $W_c$ , on va s'intéresser à deux sites voisins. Rappelons que seules les transitions entre plus proches voisins sont considérées. Dans le milieu moyen, ces deux



Figure III.2: Représentation schématique du principe de la CPA.

sites sont reliés entre eux et aux autres sites par la probabilité de transition  $W_c$ . Le schéma de gauche de la figure III.2 illustre cette situation. Les sites du réseau cubique de cette figure ne sont pas des cristallites de silicium, mais des points sans réalité<sup>5,6</sup> reliés entre eux par une probabilité de transition caractéristique d'une cristallite quant à elle bien réelle ! Ainsi, le pas constant du réseau ne constitue pas une contrainte sur la longueur du pont entre les cristallites et donc sur la probabilité de transition. Ce réseau virtuel permet de simuler un squelette de silicium que l'on aurait bien du mal à représenter, notamment parce que la distance entre les centres des cristallites n'est pas constante. Revenons à la détermination de  $W_c$  et remplaçons la probabilité de transition entre les deux sites isolés dans le milieu moyen par sa valeur réelle  $W_{12}$  (schéma de droite de la figure III.2). Toutes les connections avec les autres sites conservent la valeur moyenne  $W_c$ . On appellera ce système le milieu "perturbé". On ne connaît pas la valeur exacte de  $W_{12}$ , mais on va faire une moyenne sur tous les systèmes "perturbés" que l'on peut construire ainsi en donnant des valeurs réalistes à  $W_{12}$ . On dira alors que le milieu moyen est bien construit lorsque ses propriétés seront les mêmes que celles du milieu "perturbé". En d'autres mots, on va imposer que la valeur de  $W_c$  soit choisie telle que la fonction de Green de ce système, moyennée sur les valeurs possibles de  $W_{12}$ , soit égale à celle du système moyen, ce qui nous donne une condition d'auto-cohérence pour déterminer  $W_c$ . Concrêtement, cela permet de réduire la formule III.26 à la base des deux sites, ce qui mène à un produit de matrices de dimension 2. La matrice associée à V par exemple s'écrit :

$$[V] = [H] - [\Sigma]$$
  
=  $\begin{bmatrix} -W_{21} & W_{12} \\ W_{21} & -W_{12} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} -W_c & W_c \\ W_c & -W_c \end{bmatrix}$   
=  $\begin{bmatrix} W_c - W_{21} & W_{12} - W_c \\ W_{21} - W_c & W_c - W_{12} \end{bmatrix}$  (III.27)

#### 2 Exemples de calculs de la conductivité et percolation

Ce produit de matrice donne l'équation suivante :

$$\left\langle \frac{W_c - W_{12}}{1 - 2(\langle P_{11} \rangle - \langle P_{12} \rangle)(W_c - W_{12})} \right\rangle = 0$$
(III.28)

 $\langle P_{ij} \rangle$  est l'élément de matrice de la fonction de Green du milieu moyen (équation III.24). L'élément hors diagonal peut être exprimé en fonction de l'élément diagonal car  $(i\omega \hat{I} - \hat{\Sigma})\langle \hat{P} \rangle = \hat{I}$ , ce qui donne:

$$\langle P_{11} \rangle - \langle P_{12} \rangle = \frac{1 - i\omega \langle P_{11} \rangle}{zW_c}$$
 (III.29)

z est le nombre de premiers voisins.  $\langle P_{11} \rangle$  est la fonction de Green d'un système homogène, et se détermine facilement, comme nous le verrons dans la suite. Le terme de l'équation III.29 dépend de  $W_c$ , et l'équation III.28 doit donc être vue comme une équation autocohérente.  $W_c = W_m$  peut être un bon point de départ à la résolution de cette équation. L'équation III.28 dépend de la pulsation  $\omega$ : à chaque  $\omega$ , la résolution de l'équation autocohérente donne la valeur de  $W_c$ . Ainsi, en reprenant la relation III.20 qui lie la diffusion à la probabilité de transition entre sites d'un milieu uniforme, on obtient une conductivité dépendante de la pulsation :

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{kT} a^2 W_c(\omega) \tag{III.30}$$

Ceci est plus satisfaisant que la conductivité constante déduite de l'équation III.20. Cette expression reste une approximation, dont nous verrons les limites dans les parties suivantes. Son utilisation présente un avantage considérable, puisque la CPA va nous permettre d'utiliser les probabilités de transition par effet tunnel entre cristallites dont nous avons parlé à la fin du chapitre précédent pour évaluer quantitativement la conductivité dans un ensemble de cristallites connectées entre elles.

## 2 Exemples de calculs de la conductivité et percolation

### 2.1 Chaîne linéaire de cristallites

Le système le plus simple pour lequel le calcul de la conductivité que nous venons de voir peut être appliqué est celui d'une chaîne linéaire. Supposons que la probabilité de transition entre deux voisins de la chaîne soit une constante  $W_0$  avec une probabilité p ou nulle avec une probabilité 1 - p. Cela revient à une succession de petits tronçons de chaîne déconnectés les uns des autres. La conductivité selon l'équation III.14 se détermine analytiquement dans l'approximation CPA<sup>5</sup>. Voyons en effet comment se calcule l'élément diagonal de la fonction de Green du système, seul élément qui nous manque pour résoudre l'équation auto-cohérente (équation III.28). Remplaçons notre ensemble de sites situés sur une droite par une chaîne linéaire d'atomes. La symétrie de translation permet d'écrire les états propres du hamiltonien de cet ensemble d'atomes tous identiques sous la forme de fonctions de Bloch :

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{N} e^{i\vec{k}.\vec{s_i}} |u_{\vec{k},i}\rangle \tag{III.31}$$

Dans chaque maille, il y a un site.  $|u_{\vec{k},i}\rangle$  est la modulation de l'onde plane apportée par la maille ou le site *i*. On suppose que le système comporte *N* mailles. Notons  $E_{\vec{k}}$  la valeur propre du hamiltonien correspondant à la fonction propre  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ . En reprenant les termes diagonaux  $-zW_c$  et non-diagonaux  $W_c$  de  $\Sigma$ , on peut l'exprimer sous la forme :

$$E_{\vec{k}} = \frac{\langle u_{\vec{k},j} | \Sigma | \psi_{\vec{k}} \rangle}{\langle u_{\vec{k},j} | \psi_{\vec{k}} \rangle} = -z W_c \left( 1 - f_{\vec{k}} \right) \qquad \text{avec } f_{\vec{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\substack{i \\ \text{voisins de } j}} e^{i \vec{k} (\vec{s}_i - \vec{s}_j)}$$
(III.32)

La fonction de Green correspondante s'écrit :

$$G(E) = \sum_{\vec{k}} \frac{|\psi_{\vec{k}}\rangle \langle \psi_{\vec{k}}|}{E - E_{\vec{k}}}$$
(III.33)

ce qui nous amène à l'expression d'un élément diagonal de la fonction de Green correspondant à  $\Sigma$  :

$$\langle P_{11}(\omega) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{i\omega + zW_c \left(1 - f_{\vec{k}}\right)}$$
(III.34)

A une dimension, il y a z = 2 premiers voisins et  $f_{\vec{k}} = \cos(ka)$ . La somme III.34 peut être mise sous forme intégrale en utilisant la densité d'état  $N(k) = Na/2\pi$ . Le résultat est analytique :

$$\langle P_{11}(\omega) \rangle = \frac{1}{\sqrt{i\omega\left(i\omega + 4W_c\right)}}$$
 (III.35)

L'équation autocohérente de la CPA III.28 s'écrit :

$$p(W_{c} - W_{0}) / \left(1 - \frac{1}{W_{c}} \left(1 - \frac{i\omega}{\sqrt{i\omega(i\omega + 4W_{c})}}\right) (W_{c} - W_{0})\right) + (1 - p)W_{c} / \left(\frac{i\omega}{\sqrt{i\omega(i\omega + 4W_{c})}}\right) = 0$$
(III.36)
#### 2 Exemples de calculs de la conductivité et percolation

dont la solution  $W_c$  donne le coefficient de diffusion sans dimension  $\widetilde{D} = D/a^2 W_0$  en fonction de la pulsation sans dimension<sup>5</sup>  $\tilde{\omega} = \omega/W_0$ :

$$\widetilde{D}(\widetilde{\omega}) = \frac{1}{\widetilde{\omega}} \left\{ \widetilde{\omega} - 2i(1-p)^2 + i(1-p)\sqrt{(2+i\widetilde{\omega})^2 + 4p(p-2)} \right\}$$
(III.37)

Les parties réelle et imaginaire de  $\widetilde{D}(\tilde{\omega})$  donnent la conductivité complexe à un facteur multiplicatif près présent dans la relation d'Einstein (équation III.13). La partie réelle est l'inverse de la résistivité du matériau. La partie imaginaire peut être reliée à la constante diélectrique dynamique  $\varepsilon_D$  par la formule (identification des pertes diélectriques et de la puissance dissipée dans une impédance<sup>11</sup>) :

$$\varepsilon_D = \frac{\Im m\{\sigma\}}{\varepsilon_0 \omega} \tag{III.38}$$

 $\varepsilon_0$  est la constante diélectrique dans le vide. Les figures III.3 à III.6 représentent les parties réelles et imaginaires de  $\tilde{D}$  pour deux régimes : fréquences comparables à  $W_0$  ou très petites devant  $W_0$ . Comme on peut le voir sur toutes ces figures, la conductivité continue est nulle, sauf dans le cas où p = 1 qui est le seul où un électron peut traverser la chaîne de part en part. Les probabilités de transition en jeu sont souvent élevées, par exemple  $W_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Lorsque l'on s'intéresse à la diffusion pour des fréquences de l'ordre de  $W_0$  (figures III.3 et III.4), et donc élevées, on voit deux types de comportement. La partie réelle tend vers une valeur constante tandis que la partie imaginaire, après un maximum, tend vers 0. En effet, à haute fréquence, le champ électrique change de sens si rapidement que l'électron n'a le temps de se déplacer qu'entre deux cristallites voisines. La constante de diffusion caractéristique d'une paire de cristallites est  $D = a^2 W_0$ . Certaines liaisons sont coupées, dans une proportion p, la diffusion totale est donc  $D = pa^2 W_0$  qui, normalisée, donne la valeur p pour  $\tilde{D}$ . C'est bien la valeur obtenue sur la courbe III.3 pour les différentes valeurs de p. La variation de  $\tilde{D}$  pour les fréquences élevées est donnée par<sup>5</sup> :

$$\lim_{\tilde{\omega}\to\infty} \Re e\left\{\widetilde{D}(\tilde{\omega})\right\} = p - \frac{2p(1-p)(2-p)}{\tilde{\omega}^2} \qquad \lim_{\tilde{\omega}\to\infty} \Im m\left\{\widetilde{D}(\tilde{\omega})\right\} = \frac{2p(1-p)}{\tilde{\omega}} \quad (\text{III.39})$$

La partie imaginaire tend vers 0 comme l'inverse de la fréquence, comme la partie imaginaire de l'impédance d'un circuit série résistance-condensateur qui pourrait modéliser une paire de cristallites. A très haute fréquence, le nombre de chemins égaux à la distance entre deux cristallites est grand, autant qu'il y a de cristallites connectées. Lorsque la fréquence diminue, un électron a le temps de parcourir plusieurs cristallites avant que le champ électrique ne s'inverse. Or à cause des liaisons coupées, le nombre de triplets de cristallites est plus petit que le nombre de paires de cristallites, et ainsi de suite (figure III.7). Ce qui explique "avec les mains" que la diffusion et donc la conductivité diminue lorsque la fréquence diminue. A basse fréquence, la variation de  $\tilde{D}$  est donnée par :

$$\lim_{\tilde{\omega}\to 0} \Re e\left\{\tilde{D}(\tilde{\omega})\right\} = \frac{p(2-p)}{8(1-p)^4} \tilde{\omega}^2 \qquad \lim_{\tilde{\omega}\to 0} \Im m\left\{\tilde{D}(\tilde{\omega})\right\} = \frac{p(2-p)}{4(1-p^2)} \tilde{\omega}$$
(III.40)



Figure III.3: Calcul exact (-) et dans l'approximation CPA (- - -) de la partie réelle de  $\tilde{D}$  dans une chaîne linéaire pour des fréquences comparables à  $W_0$ .



Figure III.4: Calcul exact (—) et dans l'approximation CPA (- - - -) de la partie imaginaire de  $\tilde{D}$  dans une chaîne linéaire pour des fréquences comparables à  $W_0$ . Le calcul a été réalisé pour p = 0,1; 0,5 et 0,9. Les flêches indiquent le sens de variation de p croissant.



Figure III.5: Calcul exact (-) et dans l'approximation CPA (- - - -) de la partie réelle de  $\widetilde{D}$  dans une chaîne linéaire pour des fréquences très petites devant  $W_0$ .



Figure III.6: Calcul exact (-) et dans l'approximation CPA (- - -) de la partie imaginaire de  $\tilde{D}$  dans une chaîne linéaire pour des fréquences très petites devant  $W_0$ .



Figure III.7: Dénombrement des ensembles de cristallites d'un tronçon de chaîne linéaire construit avec p = 0.7

Ces expressions sont à relier avec les pentes 2 et 1 des droites des figures III.5 et III.6.

En ce qui concerne le transport par sauts le long d'une chaîne linéaire, les comportements qualitatifs de la conductivité obtenus par la CPA sont justifiés. Quelle est la validité des valeurs obtenues ? On peut le savoir car dans ce cas particulier d'un arrangement à une dimension où les probabilités de transition entre sites sont soit constante  $(W_0)$ , soit nulle, le calcul de la conductivité peut être fait de manière exacte, comme l'ont démontré T. Odagaki et M. Lax<sup>12</sup>. La méthode qu'ils ont utilisée est résumée dans l'annexe A.VI. La diffusion sans dimension obtenue est reportée sur les figures III.3 à III.6. Les variations à basse fréquence données par ce calcul sont :

$$\lim_{\tilde{\omega}\to 0} \Re e\left\{\widetilde{D}_{exc}(\tilde{\omega})\right\} = \frac{p(1+p)^2}{4(1-p)^4} \widetilde{\omega}^2 \qquad \lim_{\tilde{\omega}\to 0} \Im m\left\{\widetilde{D}_{exc}(\tilde{\omega})\right\} = \frac{p}{2(1-p)^2} \widetilde{\omega} \qquad (\text{III.41})$$

A haute fréquence, le coefficient de diffusion "exact" se comporte suivant les expressions :

$$\lim_{\tilde{\omega}\to\infty} \Re e\left\{\widetilde{D}_{exc}(\tilde{\omega})\right\} = p - \frac{2p(1-p)}{\tilde{\omega}^2} \qquad \lim_{\tilde{\omega}\to\infty} \Im m\left\{\widetilde{D}_{exc}(\tilde{\omega})\right\} = \frac{2p(1-p)}{\tilde{\omega}} \qquad (\text{III.42})$$

L'approximation CPA donne donc toutes les variations dans ce cas particulier de la chaîne linéaire. Lorsque l'on s'approche du continu, elle sous-estime la valeur de la diffusion, d'autant plus que p est proche de 1 (d'un facteur 8 pour la partie réelle et 2 pour la partie imaginaire, pour p = 1). A haute fréquence, les parties réelles exacte et obtenue par la CPA tendent vers la même valeur (p) mais avec un décalage en fréquence, et plus progressivement pour la CPA. Ces différences de comportement entre le calcul exact et la CPA existent également dans le cas de la partie imaginaire de la diffusion à haute fréquence. Comme les fréquences moyennes typiques de la transition entre cristallites sont très élevées, c'est la description à basse fréquence qui nous touche particulièrement. On peut donc considérer la CPA comme une bonne approximation. Il faudra pourtant prendre garde à sa validité dans d'autres conditions. Nous y reviendrons dans la partie 2.2 qui suit.

Intéressons-nous maintenant à une chaîne de silicium formée de cristallites. Bien sûr, ce ne peut être qu'une représentation incomplète du silicium poreux, mais cela permettra de voir la procédure mise en jeu pour résoudre concrètement l'équation auto-cohérente. Nous y verrons également quelques comportements et grandeurs caractéristiques. L'équation III.28 qui permet d'obtenir  $W_c$  et par suite la conductivité, est une moyenne réalisée sur les différentes valeurs que peut prendre la probabilité de transition entre deux sites. Comment déterminer cette distribution ? Nous avons choisi de l'obtenir en fixant une distribution gaussienne de l'énergie de bande interdite des cristallites. La bande interdite est "corrigée" : à l'énergie de la bande interdite à un électron ont été soustraites l'énergie d'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, l'énergie d'interaction entre un porteur et la charge image de l'autre et les énergies propres (*self-energy* en anglais) de chacun des porteurs<sup>14</sup> correspondant à la réponse du silicium entouré d'un matériau de constante diélectrique différente. La figure III.8 montre un histogramme des diamètres de 10000 cristallites sphériques ainsi déduites d'une gaussienne centrée sur 1,8 eV et d'écart type égal à 0,18 eV. Pour obtenir les probabilités de transition entre sites, il faut encore



Figure III.8: Distribution gaussienne des énergies de bande interdite, centrée à 1,8 eV et d'écart type 0,18 eV, et histogramme des diamètres de cristallites sphériques déduits de celle-ci.

caractériser les cylindres reliant les sphères. Il nous a semblé raisonnable de lier la longueur et le diamètre des cylindres au diamètre des sphères: il est invraisemblable que des petites sphères soient reliées par des ponts longs et de grand diamètre. Suivant ce raisonnement, on fixe un facteur de proportionnalité  $f_d$  et le diamètre du pont est déterminé par  $f_d \times$  $\min(d_1, d_2)$ ,  $d_1$  et  $d_2$  étant les diamètres des deux sphères aux extrémités du cylindre. La longueur du cylindre quant à elle est obtenue par tirage uniforme entre 0,3 nm et  $f_l \times d_1$ ,  $f_l$  étant comme  $f_d$  un facteur de proportionnalité que l'on choisit pour modéliser le squelette de silicium. A partir des dimensions des sphères et des cylindres représentant éventuellement le silicium poreux, les probabilités de transition entre sites sont déduites des équations de l'annexe A.V et du couplage électron-phonon détaillé dans la partie 4.2 du deuxième chapitre. La figure III.9 représente l'histogramme des probabilités de transition des électrons correspondant aux tailles de sphères de la figure III.8 et  $f_l = f_d$ = 0,5. Le calcul a été réalisé pour une température égale à 300 K. Cette distribution de probabilités obtenue, l'équation auto-cohérente III.28 s'écrit comme une somme de termes de même poids. Cette fonction  $f(W_c)$  doit s'annuler pour donner la valeur de  $W_c$  qui est





liée à la conductivité. La résolution de cette équation est faite de manière auto-cohérente, par la méthode de Newton<sup>13</sup>, avec pour valeur de départ la moyenne  $W_m$  de toutes les probabilités de transition. Le résultat est représenté en fonction de la fréquence sur la figure III.10. Une densité de porteurs de  $3.10^{15}$  cm<sup>-3</sup> dans le volume des cristallites qui



Figure III.10: Parties réelle (--) et imaginaire(---) de la conductivité d'une chaîne linéaire.

forment la chaîne a été choisie. Dans un matériau massif, elle correspond à un dopage modéré, de type n. La partie réelle, comme la partie imaginaire, varie en  $\omega$ . Ce résultat est sensiblement différent de celui obtenu dans le modèle simple du début de cette partie, en ce qui concerne la variation en fonction de la fréquence et l'écart entre les parties réelles et imaginaires. La pente unité entre le logarithme de la conductivité et le logarithme de la fréquence est une valeur "universelle" du transport par sauts<sup>11</sup>.

## 2.2 Réseaux carré et cubique

Il suffit de modifier la fonction de Green pour passer du calcul de la conductivité d'une chaîne linéaire à celui d'un réseau à deux ou trois dimensions. La fonction de Green d'un réseau carré a été calculée par récursion<sup>15</sup>. La figure III.11 présente une comparaison avec le calcul exact issu de la référence 10 et montre que le résultat obtenu est très bon. En ce qui concerne le réseau cubique, il existe une expression analytique approximant la fonction de Green. L'élément diagonal s'écrit, avec les notations de la CPA, sous la forme :

$$\langle P_{11}(\omega) \rangle = \frac{2}{i\omega + 6W_c + \sqrt{i\omega(i\omega + 12W_c)}}$$
(III.43)

La figure III.12 représente cette approximation ainsi que la valeur exacte extraite de la référence 10. Les comportements sont décrits par l'approximation, notamment les "bords de bande". Nous avons vérifié que le calcul de la conductivité ne change pas lorsque l'on prend cette approximation ou une expression obtenue par récursion pour un réseau cubique, suivant la même méthode que pour le réseau carré. Nous n'avons considéré que les réseaux carré, pour décrire les structures de dimension 2, et cubique, pour les structures de dimension 3, dont le silicium poreux est un exemple. Ce n'est pas une approximation réduisant le squelette de silcium à un réseau parfaitement carré ou cubique de cristallites. Rappelons en effet qu'il s'agit là d'un réseau de sites, n'ayant pas à proprement parler de signification physique, reliés par des probabilités de transition qui elles sont caractéristiques du squelette. Celui-ci est formé de cristallites sphériques reliées par des cylindres, puisque nous utilisons les calculs de probabilités de transition obtenus dans cette configuration, dont la disposition dans l'espace n'a pas à être connue, ce qui est fort pratique vu qu'on ne la connaît pas !

La figure III.13 représente la partie réelle et la partie imaginaire de la conductivité déduite de l'équation III.28. Les probabilités de transition entre sites sont celles de la figure III.9. La densité d'états est celle qui a été utilisée pour la chaîne linéaire, multipliée par un facteur prenant en compte la proportion de silicium par rapport au vide dans la structure, qui est de 1 moins la porosité du matériau. Les probabilités de transition utilisées caractérisent les liaisons entre cristallites. Or on peut imaginer que certaines cristallites voisines ne sont pas reliées. C'est ce qui est fait dans le calcul présenté sur la figure III.13, où 55 % des liaisons sont coupées, ce qui revient à leur attribuer une probabilité de transition nulle pour le calcul de l'équation auto-cohérente.

Dans ce cas, contrairement à la chaîne linéaire, il y a une conductivité non-nulle en continu : l'électron peut trouver un passage lui permettant de traverser de part en part la structure, à condition qu'il n'y ait pas trop de liaisons coupées. Ceci est illustré sur



Figure III.11: Partie réelle (-) et opposé de la partie imaginaire (- - -) de la fonction de Green d'un hamiltonien en liaisons fortes sur un réseau carré (énergie atomique et d'interaction entre premiers voisins égales à 0 et 1 eV respectivement).



Figure III.12: Partie réelle (-) et opposé de la partie imaginaire (- - -) de la fonction de Green d'un hamiltonien en liaisons fortes sur un réseau cubique (mêmes valeurs de l'énergie atomique et d'interaction entre premiers voisins).



Figure III.13: Parties réelle et imaginaire de la conductivité d'une structure 3D construite à partir des probabilités de la figure III.9 à 300 K.

la figure III.14 où la partie réelle de la conductivité continue est tracée en fonction de l'inverse de la température pour différents pourcentages de liaisons coupées. Que fait apparaître cette figure ? Lorsque le pourcentage de liaisons coupées est faible (25 % et en-dessous), la conductivité continue ne dépend pas de la température. Or lorsque la température diminue, il devient plus difficile pour l'électron de sauter entre certaines cristallites voisines, d'autant plus que la différence d'énergie entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée est élevée. L'absence de variation de la conductivité en fonction de la température traduit le fait qu'il y a suffisamment de cas où l'énergie à fournir pour sauter vers la cristallite voisine est faible. L'électron trouve donc toujours un chemin très praticable pour traverser la structure. Lorsque le nombre de liaisons coupées augmente, une dépendance en température commence à apparaître, accompagnée d'un décalage vers les petites valeurs de la conductivité à haute température, puisque la structure présente au total moins de chemins favorables pour la parcourir de part en part.

La dépendance en température est donnée par une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation déduite de cette loi donne la barrière que la particule doit franchir lorsqu'elle emprunte le chemin le plus favorable. La figure III.15 reprend cette énergie d'activation en fonction du pourcentage de liaisons coupées pour des structures 2D et 3D. Lorsque le nombre de liaisons coupées augmente, les chemins faciles à parcourir pour traverser la structure sont de moins en moins nombreux et progressivement remplacés par des tronçons



Figure III.14: Partie réelle de la conductivité continue en fonction de l'inverse de la température. Le calcul a été réalisé pour des pourcentages de liaisons coupées variant de 0 à 65 par pas de 5. La flèche indique les pourcentages croissants.



Figure III.15: Energie d'activation de la conductivité continue de structures 2D ( $\blacksquare$ ) et 3D ( $\Box$ ) en fonction du pourcentage de liaisons coupées.

#### 2 Exemples de calculs de la conductivité et percolation

de chemins, où la circulation est facile, reliés par des zones à problèmes où la barrière à franchir est élevée. L'électron est donc obligé de passer par des zones où la barrière d'activation est élevée. L'énergie d'activation de la conductivité continue est donc liée à la fois à la structure interne du squelette et au nombre de liaisons coupées (figure III.16). Ces dernières ont l'effet indirect de contraindre l'électron qui veut traverser la structure à



Figure III.16: Probabilités de transition reliant les sites d'un réseau 2D pour différents pourcentages de liaisons coupées. L'épaisseur des flèches entre les sites donne l'amplitude de la probabilité de transition. Le cercle en pointillés indique la liaison "bloquante" du chemin entre les deux côtés du réseau.

passer par des zones d'énergie d'activation élevée. Lorsque les liaisons coupées approchent 2/3 et 0,5 du nombre total de liaisons respectivement à 3D et à 2D, le comportement devient critique, l'énergie d'activation augmente brutalement. Au-delà de ces valeurs, la partie réelle de la conductivité continue est nulle : il n'y a plus de squelette de silicium pouvant permettre à l'électron de traverser la structure (figure III.16).

Ce genre de comportement est famillier aux personnes étudiant le flux d'un liquide dans un milieux poreux (par exemple l'eau dans le café moulu), la contamination d'une population par une maladie, la formation des étoiles dans les galaxies, la polymérisation<sup>16</sup>... Une même théorie regroupe ces systèmes aussi variés, celle de la percolation. Le lien entre l'eau circulant entre les particules de café et l'électron circulant dans le squelette de silicium est le suivant : lorsque le café moulu présente beaucoup de pores, l'eau peut circuler à travers la couche de café, comme l'électron circule à travers la couche de silicium lorsqu'il y a suffisamment de liaisons entre les cristallites.

Les systèmes en percolation se divisent en deux grands ensembles, schématiquement représentés sur la figure III.17 : par sites et par liaisons. Dans le cas de la percolation par sites, un chemin est créé lorsque les noeuds du réseau le long de ce chemin sont occupés. Il



Figure III.17: Les deux principaux systèmes en percolation sur un réseau carré.

suffit qu'il y ait deux sites voisins pour que la liaison se fasse et que le passage soit possible. La percolation par liaisons est sensiblement différente, puisque c'est la présence de liaisons qui permet cette fois-ci la connexion de part en part de la structure. Ce deuxième cas est celui que nous utilisons. Dans ces deux cas, le même comportement critique existe. Il est fonction du pourcentage de sites et de liaisons respectivement. De manière générale, on appelle seuil de percolation la transition correspondant à la disparition de la connectivité à grande distance du système<sup>16</sup>. Dans le cas de la percolation par liaisons, on désignera par  $p_c$  le pourcentage de liaisons coupées correspondant à cette transition. Lorsque le pourcentage de liaisons coupées est inférieur à  $p_c$ , on peut, en suivant les liaisons, trouver un chemin qui permet de traverser le système d'un bout à l'autre, ce qui n'est plus possible lorsque ce pourcentage dépasse  $p_c$ . Le seuil de percolation dépend de la nature (site ou liaison), de la dimension (1,2,3,...) et du système (à 3D, cubique, cubique à faces centrées, ...). Dans la suite, nous nous intéresserons uniquement au cas de la percolation par liaisons.

A 2D, pour le réseau carré, la valeur du seuil de percolation prédite par la CPA, c'està-dire 0,5, est la valeur exacte, calculée par les auteurs de la référence 17. Le seuil de percolation d'un réseau cubique ne peut pas être calculé analytiquement. Il a été estimé par des simulations Monte Carlo :  $p_c \approx 0.249^{18,19}$ . La CPA surestime cette valeur du seuil de percolation, elle donne  $p_c = 1/3$ . Il a également été montré que le comportement de la conductivité continue est mal décrit par la CPA lorsque l'on s'approche du seuil de percolation. Les auteurs de la référence 20 proposent une méthode intéressante et apparemment facile à mettre en œuvre pour obtenir un seuil de percolation plus proche de la valeur obtenue par des simulations Monte-Carlo : 0.2673. Elle consiste à combiner la CPA et une renormalisation, appliquée aux résistances reliant avec une certaine probabilité les noeuds d'un réseau dont on cherche à calculer la résistance totale. Le résultat obtenu

#### 2 Exemples de calculs de la conductivité et percolation

est tout à fait en accord avec des simulations par la méthode de Monte Carlo. Pour perfectionner le calcul de la conductivité, il serait intéressant d'inclure cette procédure, après s'être affranchi de quelques problèmes numériques pour le moment non-résolus. La comparaison des résultats obtenus par CPA renormalisée et CPA classique qui est présentée dans la référence 20 et reprise sur la figure III.18 montre que la CPA reste tout à fait intéressante même à  $p \approx 0,4$  où la CPA se situe à plus de la moitié d'une valeur plus correcte. Nous généraliserons la conclusion positive obtenue dans ce cas particulier. A



Figure III.18: Figure extraite de la référence 20 représentant un coefficient de diffusion normalisé calculé par Monte Carlo ( $\circ$ ), par CPA (- - -) et par CPA renormalisée (—) en fonction de la proportion de liaisons coupées.

l'approche de  $p_c = 1/3$ , nous prendrons le calcul de la conductivité pour non pas la valeur exacte de liaisons coupées, mais par rapport à  $p_c$ . Une erreur pourra également intervenir dans la valeur de la conductivité mais qui ne devrait changer en rien les conclusions obtenues notamment dans le cas du silicium poreux dans la partie suivante.

Nous avons beaucoup parlé de la partie réelle de la conductivité continue parce qu'elle présente un comportement plus marqué que la conductivité alternative. Ainsi, quel que soit le nombre de liaisons coupées inférieur au seuil de percolation, le régime de conductivité réelle constante est suivi d'un régime où elle varie en  $\omega^{0,9-1}$  à 2D comme à 3D (figure III.19). A très haute fréquence (comparable à la probabilité moyenne de transition par unité de temps entre deux cristallites voisines), la conductivité réelle devient constante, comme dans le cas 1D et pour les mêmes raisons. En ce qui concerne la partie imaginaire, deux régimes existent : par exemple à 3D, en  $\omega^{0,9}$  jusqu'à la fréquence à laquelle la conductivité réelle commence à dépendre de la fréquence, puis en  $\omega$ . Il n'y a pas non plus de dépendance de cette loi en fonction du nombre de liaisons coupées, simplement un décalage vers le bas (figure III.20). La température a peu d'effets sur la conductivité



Figure III.19: Comportement de la partie réelle de la conductivité à 100 K en fonction de la fréquence lorsque le pourcentage de liaisons coupées d'un système 3D varie de 45 (conductivité "élevée") à 65 (conductivité "faible").



Figure III.20: Comportement de la partie imaginaire (- - -) de la conductivité alternative lorsque le pourcentage de liaisons coupées d'un système 3D varie. Pour 45 % de liaisons coupées, la partie réelle (-) a été rappelée pour mettre en évidence le changement de régime à la même fréquence pour les parties réelle et imaginaire. Pour 60 % de liaisons coupées, le régime de conductivité réelle constante se situe à plus basse fréquence, on ne voit donc que la variation en  $\omega^{0,9}$ , alors que pour 30 %, il n'y a que le régime en  $\omega$ .

#### 3 Application au silicium poreux

alternative, comme le montre la figure III.21. Les informations portées par la conductivité



Figure III.21: Dépendance en température des parties réelle et imaginaire de la conductivité à 10 kHz d'un système 3D. 60 % des liaisons sont coupées. La conductivité continue a été rappelée pour mettre en évidence les différences dans les énergies d'activation.

alternative sont donc les pentes des courbes  $\log(\sigma) = f(\log(\omega))$  et l'ordonnée à l'origine de  $\sigma$ . Les pentes de l'ordre de l'unité sont communes aux systèmes où le transport a lieu par sauts : le comportement de la conductivité alternative est donc moins instructif que celui de la conductivité continue.

# 3 Application au silicium poreux

# 3.1 Que nous disent les expériences ?

L'étude du transport dans le silicium poreux a débuté plus tardivement que celle de sa luminescence. Une des motivations premières est la réalisation de bons dispositifs électroluminescents, ce qui nécessite une maîtrise de la luminescence comme du transport dans la couche poreuse. Des travaux concernant ce dernier point sont publiés régulièrement, même s'ils ont toujours été moins nombreux que sur les autres aspects touchant au silicium poreux : sa formation, sa morphologie et surtout sa luminescence. Il y a plusieurs sortes de couches de silicium poreux, et plusieurs expériences concernant le transport qui peuvent être réalisées. Un dépôt métallique sur la couche poreuse et un contact ohmique à l'arrière de l'échantillon sur le substrat de silicium permettent généralement de mesurer la caractéristique courant-tension. D'autres dispositifs moins fréquents sont la prise de contact avec la couche poreuse par un électrolyte liquide<sup>21</sup> ou la réalisation d'une jonction  $p - n^{22}$ . De la mesure du courant en fonction de la tension appliquée peuvent être déduits la conductivité de la couche, en continu et en alternatif, la capacité, et la variation en température peut fournir des informations précieuses. Le rassemblement de toutes ces mesures permet de cerner le mode de transport. Malheureusement, les mesures présentées sont souvent limitées à l'une ou l'autre de ces grandeurs.

Les couches poreuses dont les propriétés de transport ont été étudiées peuvent être divisées en trois catégories. Les couches mésoporeuses sont de faible porosité, typiquement 40 % et n'émettent pas de lumière. Ce sont des couches souvent utilisées pour l'étude du transport<sup>23-25</sup> car elles sont relativement peu résistives, bien qu'elles le soient beaucoup plus que le silicium massif : de 50  $\Omega.cm$  pour du silicium dopé p, on passe à 10<sup>7</sup>  $\Omega.cm$  dans la couche poreuse<sup>26</sup>. Ensuite viennent les couches de porosité intermédiaire, c'est-à-dire 60 à 70 % de porosité. Elles sont faiblement luminescentes, et leur résistivité est encore plus élevée<sup>27-29</sup>. Enfin viennent les couches très efficaces pour la luminescence, d'une porosité de 80 % par exemple. Dans ce dernier cas, la résistivité est tellement élevée que l'on ne sait déterminer que la capacité de l'échantillon<sup>22</sup>.

Les comportements observés sont différents pour ces trois types de silicium poreux, et même d'une équipe à l'autre pour une porosité comparable. Certains échantillons présentent aussi deux régimes de transport. Un travail de revue très intéressant<sup>30</sup> contient un classement d'échantillons dont les propriétés de transport ont été étudiées dans diverses équipes. Le critère de classement utilisé est la valeur du couple ( $\sigma_0$ ;  $E_a$ ), qui permet d'écrire la conductivité continue sous la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \tag{III.44}$$

La figure III.22 extraite de la référence 30 donne les résultats expérimentaux reportés sur une courbe  $\sigma_0 = f(E_a)$ . Les points se regroupent suivant deux droites, ce qui permet de les classer en deux catégories. L'appartenance à l'une ou à l'autre de ces catégories n'est pas uniquement liée à la porosité du matériau. La catégorie de points donnant la droite du haut est attribuée à un transport par états étendus, alors que ceux de la droite du bas sont dits significatifs d'un transport entre états localisés (transport par sauts). Même si ce classement est imparfait puiqu'il ne prend pas en compte la variation en fréquence, ni le comportement de la capacité de l'échantillon, il ne nous semble cependant pas dérisoire, puisqu'une valeur de  $\sigma_0$  élevée est signe d'un transport plus "facile", par états étendus par exemple. Cela correspond à des échantillons de faible porosité, où le transport dans

#### 3 Application au silicium poreux



Figure III.22: Classement des résultats expérimentaux sur la conductivité continue, extrait de la référence 30. Un point correspondant aux mesures de D. Deresmes a été ajouté (+).

les gros filaments constituant le silicium poreux est de même nature que dans le silicium massif. On peut aussi imaginer que ce régime puisse exister à des températures élevées, alors que l'autre régime existe à basse température.

Il existe donc au moins deux régimes de transport dans le silicium poreux, ce qui n'a rien d'étonnant étant donnée la grande diversité des échantillons. Notre propos est de modéliser le transport par sauts et de montrer qu'il peut être un régime possible. Pour cela, une comparaison avec certains résultats expérimentaux s'avère indispensable. Nous avons trouvé une grande source de renseignements dans le travail de Ben-Chorin *et al.*<sup>9</sup>. Une étude complète de la dépendance en fréquence et en température y est présentée. Les figures III.23 à III.25 sont les résultats obtenus. L'échantillon de silicium poreux ainsi caractérisé est réalisé à partir d'un substrat de silicium massif dopé au bore (dopage p), d'une résistivité égale à 5  $\Omega$ .cm. La couche poreuse obtenue est faiblement luminescente à 1,7 eV, et de porosité comprise entre 60 et 70 %. Nous reviendrons sur ces résultats dans la partie suivante, où nous les confronterons avec notre modèle.

Il n'existe pas à notre connaissance d'études publiées aussi complètes portant sur des échantillons semblables et donnant des résultats comparables. Parkhutik<sup>27</sup> a publié un travail sur le même type d'échantillon, les comportements en fréquence sont semblables (même ordre de grandeur de la conductivité à basse fréquence, même comportement à haute fréquence en  $\sigma \propto \omega^n$ , avec *n* proche de 1) mais malheureusement la conductivité continue n'est pas étudiée, ni la constante diélectrique. D. Deresmes de l'Equipe de Physique Expérimentale de l'IEMN a réalisé des mesures complètes de l'impédance en fonction de la fréquence et de la température sur des échantillons de silicium de type  $n^+$ .







Figure III.24: Partie réelle de la conductivité en fonction de la température, en continu et pour différentes fréquences. Résultats expérimentaux extraits de la référence 9.

Figure III.25: Constante diélectrique en fonction de la fréquence, pour différentes températures. Résultats expérimentaux extraits de la référence 9.



Le point correspondant à ses mesures a été ajouté sur la figure III.22 : il ne se trouve pas sur la droite attribuée à un transport par sauts. De plus, conformément aux résultats qui ont été publiés dans la référence 25, la conductivité continue semble être mieux décrite par une dépendance en  $\exp(\alpha T)$ ,  $\alpha$  étant un paramètre et T la température. Une comparaison détaillée, que nous n'avons pas eu le temps de mener, entre les résultats de nos calculs et ces mesures serait nécessaire.

# 3.2 Un modèle qui permet de reproduire le comportement observé

La question à laquelle nous allons essayer de répondre est la suivante : l'hypothèse du transport par sauts est-elle compatible avec les résultats expérimentaux ? La variation de la partie réelle de la conductivité en  $\omega^n$  où n est proche de l'unité est une indication positive en faveur du transport par sauts, même si elle ne peut permettre de déterminer la nature des sauts. Dans cette hypothèse, la variation en température de la conductivité continue au-dessus de 200 K (figure III.24) ne peut s'expliquer à la lumière des résultats de la partie précédente qu'en supposant un matériau proche de la percolation. Ce sont les remarques générales que l'on peut formuler à la vue des résultats expérimentaux. Mais est-il possible de trouver une structure qui comme dans la partie précédente serait caractérisée par l'énergie moyenne de la gaussienne des énergies  $E_m$  et son écart type  $E_{\sigma}$ , et par les dimensions des cylindres et dont la conductivité complexe reproduirait les résultats de Ben-Chorin *et al.* ?

La réponse n'est pas tranchée. En effet, les variations en fréquence et en température peuvent être reproduites si l'on prend les valeurs suivantes :  $E_m = 1,951$  eV,  $E_{\sigma} = 0,178$ eV,  $f_l = 2,747$  et  $f_d = 0,701$ . Le pourcentage de liaisons coupées est de 65 %. Les caractéristiques moyennes de la structure construite sont données dans le tableau III.1. Le

Diamètre moyen (nm)		
Ecart type des diamètres (nm)	0,44	
Longueur moyenne des ponts (nm)		
Diamètre moyen des ponts (nm)		
Ecart moyen à franchir (eV)		
Porosité (%)	72	

Tableau III.1: Caractéristiques de la structure construite.

résultat obtenu est reporté sur les figures III.26 et III.27. Le calcul a été fait pour les trous



Figure III.26: Partie réelle de la conductivité. Les résultats expérimentaux sont divisés par 100 (symboles). Les calculs sont les traits continus. Une conductivité continue de  $1,2.10^{-16}$  S/m a été ajoutée, quelle que soit la température.



Figure III.27: Partie réelle de la conductivité. Les résultats expérimentaux divisés par 100 sont les symboles, pour des températures de 315 K ( $\Box$ ), 280 K ( $\diamond$ ), 250 K ( $\nabla$ ), 225 K ( $\triangle$ ) et 77 K (\*). Les calculs ont été réalisés pour les mêmes températures (—).

car le substrat utilisé dans l'expérience est de type p. La concentration de porteurs intervenant dans la relation d'Einstein a été prise égale à celle du dopage initial du substrat de silicium, soit  $3.10^{15}$ /cm<sup>3</sup>. Une conductivité constante de  $1,2.10^{-16}$  S/m a été ajoutée : en continu et à basse température, la conductivité que nous calculons s'annule. La saturation observée expérimentalement sort du cadre du modèle, nous pensons notamment à une origine dans le variable range hoping (partie 1.2 de ce chapitre). Les courbes continues des deux figures, qui sont les calculs, reproduisent donc bien les variations en fréquence et en température. Mais il y a un décalage d'un facteur 100 entre le calcul et la mesure. Il n'y a pas un jeu unique de paramètres qui donne un résultat similaire pour le calcul. Mais il n'en existe aucun qui permette de s'affranchir de ce décalage. En effet, le pourcentage de liaisons coupées est un paramètre très sensible : la figure III.28 montre que lorsque l'on s'écarte d'un point de la valeur ci-dessus, la conductivité continue se rapproche ou s'écarte trop des autres valeurs à hautes températures, en même temps que l'énergie d'activation change. Ce paramètre fixé, on peut changer les caractéristiques de la structure. Changer



Figure III.28: Influence du pourcentage de liaisons coupées (65 % (--), 66% (- - -) et 63 %  $(\cdots)$ ) sur la partie réelle de la conductivité.

les différents paramètres revient en définitive à faire varier la hauteur et la largeur de la barrière à franchir à chaque saut. Si ces barrières sont faciles à franchir, la conductivité à haute fréquence est plus élevée, mais il n'y a plus de barrière bloquante dans la structure et la conductivité continue n'est plus assez activée thermiquement. Dans le cas contraire où les barrières sont plus difficiles à franchir, on retrouve l'énergie d'activation de la conductivité continue, mais la conductivité à fréquence élevée est plus basse. Il faudrait donc que le système présente quelques barrières élevées dans un ensemble de barrières faibles. En partant d'une distribution gaussienne des énergies de bande interdite des cristallites, ce n'est pas possible.

La figure III.29 montre que les variations et les amplitudes peuvent être reproduites à l'aide d'un système plus tranché que le système précédent. En effet, le calcul a été réalisé



Figure III.29: Partie réelle de la conductivité. Les résultats expérimentaux sont les symboles, les calculs réalisés avec deux distributions de taille sont les traits continus. Une conductivité constante de  $1, 2.10^{-14}$  S/m a été ajoutée.

en supposant que la structure était composée à environ 90 % de cristallites de grande taille ( $\approx 3,3$  nm de diamètre) avec très peu de dispersion. Le tableau III.2 donne les paramètres utilisés, et le tableau III.3 les caractéristiques de la structure construite. Les

Grande taille, à 90 %		Petite taille, à 10 %	
$E_m (eV)$	1,729	$E_m$ (eV)	2,300
$E_{\sigma}$ (eV)	0,015	$E_{\sigma} (eV)$	0,092
$f_l$	0,395	$f_l$	1,011
$f_d$	0,220	$f_d$	0,369

Tableau III.2: Paramètres des deux distributions.

coefficients  $f_l$  et  $f_d$  caractérisant les cylindres qui relient ces grosses sphères fixent la valeur de la conductivité à haute fréquence. Le reste de la structure est formé de cristallites de petite taille : 2 nm typiquement. Seulement 10 % des sphères sont de petite taille. La configuration d'une grosse sphère voisine d'une petite sphère est donc plus fréquente que celle où deux petites sphères sont voisines. Cette différence de taille entraîne une barrière d'activation élevée. De plus, comme beaucoup de liaisons sont coupées ( $\approx 63$  %) pour

130

s'assurer la proximité du seuil de percolation, on obtient la structure "idéale" de quelques barrières bloquantes sur un chemin de barrières faciles à franchir. Par cette méthode, utilisant deux distributions de tailles, on parvient à construire la distribution de tailles que la gaussienne ne nous donne pas. La figure III.30 montre sous un autre angle l'accord entre le calcul obtenu et les mesures. La figure III.31 quant à elle reformule la partie imaginaire de la conductivité en terme de constante diélectrique, ce qui permet de la comparer avec les résultats expérimentaux. Une constante diélectrique statique de 2,4 correspondant à la polarisation des autres électrons a été ajoutée : nous ne la calculons pas dans notre modèle, l'ajouter permet une meilleure comparaison avec la mesure. La divergence à l'approche des basses fréquences et pour les hautes températures est reproduite. Même si l'accord n'est pas parfait, l'ordre de grandeur est correct vu la variation sur plusieurs ordres de grandeur de la partie imaginaire. Les informations sont moins nombreuses que pour la partie réelle, c'est cette dernière qui quantifie l'accord.

Nous avons donc à notre disposition un modèle de la structure du silicium poreux qui permet de retrouver qualitativement les résultats expérimentaux de Ben-Chorin et al. Les dimensions des cristallites et la porosité de cette structure sont compatibles avec les observations expérimentales (figure I.3, page 17). Nous n'affirmons pas que le modèle est unique : en effet, les nombreuses approximations utilisées pour arriver à bâtir ce calcul : la CPA, le mode de vibration unique, la forme simple utilisée pour obtenir les probabilités de transition... sont peut-être à l'origine de la nécessité que nous avons eu de trancher notre structure en deux distributions. Il reste le principal : le transport par sauts ayant pour origine le confinement quantique peut expliquer les dépendances en fréquence et en température de la conductivité complexe. De plus, nous avons la certitude que la structure doit être un système proche de la percolation. Enfin, nous avons un modèle de la structure que nous pourrons utiliser pour voir quelques variations, en fonction du milieu extérieur par exemple dans la prochaine partie. Nous essaierons de montrer dans la partie suivante que la nécessité de se trouver au seuil de percolation n'est pas aussi fortuite que l'on pourrait le croire. Finalement, nous pourrons aussi utiliser cette structure et la diffusion déduite du transport par sauts pour faire un retour à la luminescence.

Grande taille		Petite taille	
Diamètre moyen (nm)	3,27	Diamètre moyen (nm)	2,02
Ecart type des diamètres (nm) 0,06		Ecart type des diamètres (nm)	0,12
Longueur moyenne des ponts (nm)	) 0,86	Diamètre moyen des ponts (nm)	0,69
Ecart moyen à franchir (eV)	0,06	Porosité (%)	74

Tableau III.3: Caractéristiques de la structure construite.



Figure III.30: Partie réelle de la conductivité. Les résultats expérimentaux sont les symboles, pour des températures de 315 K ( $\Box$ ), 280 K ( $\diamond$ ), 250 K ( $\nabla$ ), 225 K ( $\triangle$ ) et 77 K (\*). Les calculs réalisés avec deux distributions de taille et pour les mêmes températures sont les traits continus.



Figure III.31: Constante diélectrique en fonction de la fréquence. Les résultats expérimentaux sont représentés pour les températures de 250 K ( $\bigtriangledown$ ), 280 K ( $\diamond$ ) et 315 K ( $\Box$ ). Les calculs réalisés avec deux distributions de taille sont les traits continus, pour 77 K, 250 K, 280 K et 315 K (constante diélectrique croissante). Une constante de 2,4 caractérisant la polarisation des autres électrons a été ajoutée.

## 3.3 Exploitation de la structure construite

#### 3.3.1 Formation du silicium poreux et seuil de percolation

Les observations portant sur la conductivité nous ont amenés à construire le modèle d'un matériau au seuil de la percolation comme représentation du silicium poreux. Afin de pouvoir juger de la validité de cette hypothèse, il est intéressant de s'attarder sur la formation de la couche poreuse.

La formation<sup>31,32</sup> du silicium poreux a lieu grâce à une réaction à la surface du silicium. Cette réaction fait intervenir l'électrolyte et nécessite la présence de trous. Ceux-ci circulent dans la structure et lui donnent son aspect. Dans le modèle de Beale<sup>33</sup>, l'effet de pointe, qui augmente le champ électrique dans les zones de petit rayon de courbure, est le responsable du parcours du porteur. Les défauts, atomes dopants ou encore dislocations, canalisent les lignes de champ et sont donc des sites préférentiels pour le début de l'attaque. Des zones de déplétion sont invoquées pour expliquer la forme finale. Un second modèle<sup>34</sup> propose la diffusion, sous forme d'une marche aléatoire dans le cristal, comme guide du déplacement du porteur. Les variations obtenues suivant les caractéristiques initiales du substrat s'expliquent par la dépendance de la longueur de diffusion en fonction de la concentration de dopants, de la tension appliquée, ... Ces deux modèles ne sont pas fondamentalement différents. Un dernier modèle<sup>35</sup> propose que le confinement quantique puisse bloquer le trou dans certaines régions séparées par des structures fines de silicium formant des barrières en énergie élevées.

Le courant qui circule dans la structure de silicium permet donc la réaction qui rend la couche poreuse. Lorsque l'attaque se prolonge, certaines liaisons entre cristallites se coupent ou sont tellement amincies que les trous ne passent plus. L'attaque s'arrête alors. On comprend donc que le processus de formation soit autorégulé, et que cela crée un matériau au seuil de la percolation : lorsque les liaisons entre cristallites sont suffisamment nombreuses, le courant passe et permet l'attaque jusqu'à un stade où trop de ponts ont été coupés. Aucun courant ne circule plus et l'attaque est stoppée. Le concept de matériau au seuil de percolation semble donc convenir pour qualifier le silicium poreux. De nombreuses observations expérimentales confirment ce fait. En effet, si on peut former des couches de faible porosité en arrêtant volontairement l'attaque, le maximum de porosité atteint par attaque électrochimique ne dépasse jamais 75 %, ce qui est une valeur tout à fait compatible avec le seuil de percolation d'un système à trois dimensions. De plus certaines études<sup>36</sup> ont mis en évidence le caractère fractal du squelette de silicium poreux. Or un système au seuil de percolation possède la propriété d'être fractal<sup>37</sup>. Les échantillons de silicium poreux peuvent ainsi être répartis en deux grandes classes : les matériaux en-dessous du seuil de percolation, pour lesquels la luminescence est faible, et le courant circule relativement bien, et les matériaux au-dessus du seuil de percolation, pour lesquels les nombreuses coupures entre les cristallites de silicium empêchent tout courant continu de passer, mais qui sont extrêmement propices à une luminescence efficace, puisque les porteurs sont confinés et ont donc moins de chance de rencontrer un centre de recombinaison non-radiatif. La figure III.32 illustre ce propos : l'intensité de luminescence devient visiblement plus importante au delà de 70%.



Figure III.32: Variation de l'intensité de la photoluminescence en fonction de la porosité. Cette figure est extraite de la référence 38.

#### 3.3.2 Distance parcourue par un porteur et luminescence

La variation pendant un petit intervalle de temps de la distance parcourue par un porteur situé sur le site  $\vec{s}$  et sautant de site en site voisin est donnée par :

$$\frac{dr(t)}{dt} = a \sum_{\substack{\vec{s}, \vec{s}' \\ \text{voisins de } \vec{s}}} W_{\vec{s}, \vec{s}'} p(\vec{s}, t | \vec{s}_0)$$
(III.45)

Remplaçons la probabilité de saut entre sites voisins par la probabilité  $W_c$  obtenue grâce à la CPA, et utilisons la transformée de Laplace inverse de  $P(\vec{s}, \omega | \vec{s_0})$  pour exprimer

#### 3 Application au silicium poreux

 $p(\vec{s}, t | \vec{s_0})$ . Comme  $W_c$  ne dépend pas du temps, on obtient :

$$\frac{dr(t)}{dt} = \frac{3a}{i\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \, \frac{W_c(\omega)}{\omega} \, \exp(i\omega t) \tag{III.46}$$

L'intégration de cette expression permet d'obtenir la variation de la distance parcourue en fonction du temps :

$$r(t) = \frac{6a}{i\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \, \frac{1}{\omega^2} \left[ \left( 1 - \cos(\omega t) \right) \Re e(W_c(\omega)) + \sin(\omega t) \Im m(W_c(\omega)) \right]$$
(III.47)

Le tableau III.4 donne les valeurs obtenues pour la structure à double distribution de tailles de la partie précédente. Pendant le temps de vie de la luminescence, la distance

Tableau III.4: Distance parcourue par sauts du trou d'un site à l'autre de la structure à deux distributions de tailles.

Temps	Distance parcourue
1 ns	6 Å
$1 \ \mu s$	30  nm
1 ms	$1,2~\mu{ m m}$

parcourue par un trou sautant d'une cristallite à sa voisine est donc de quelques centaines de nanomètres. Cela correspond à quelques dizaines de cristallites explorées. Le porteur est relativement peu confiné, ce qui peut expliquer que l'échantillon de Ben-Chorin *et al.* sur lequel la conductivité a été mesurée ne luminesce que faiblement. Cela explique également qu'une oxydation, thermique ou anodique, ou une attaque électrochimique soit nécessaire pour rendre le matériau fortement luminescent<sup>39</sup>.

Le transport par sauts est l'hypothèse qui a été envisagée dans ce chapitre pour expliquer les propriétés du silicium poreux. Le calcul utilise les probabilités de transition entre deux cristallites par effet tunnel à travers un pont de silicium présenté dans le chapitre précédent. Le lien avec la conductivité est réalisé en s'inspirant d'une méthode mise au point pour étudier le transport par impuretés. Cette méthode a d'abord été appliquée sur des systèmes à 1, 2 et 3 dimensions. Ceci a permis de montrer que la méthode d'approximation utilisée, la CPA, donne bien les comportements attendus, notamment la divergence de la résistivité à l'approche du seuil de percolation. Le calcul est ensuite appliqué au silicium poreux. Un squelette proche de la percolation, et formé de cristallites d'environ 3 nm de diamètre et de quelques-unes plus petites, permet de reproduire les mesures réalisées sur un type d'échantillon. L'importance de la percolation a alors été reliée à la formation du matériau. Enfin, les résultats de la conductivité permettent d'exprimer la distance parcourue par un porteur en fonction du temps, ce qui est très intéressant pour l'étude de la luminescence.

# Bibliographie

- <sup>1</sup> M. Lax, Phys. Rev. **109**, 1921 (1958).
- <sup>2</sup> H. Scher, M. Lax, Phys. Rev. B 7, 4491 (1973).
- <sup>3</sup> H. Scher, M. Lax, Phys. Rev. B 7, 4502 (1973).
- <sup>4</sup> S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. 45, 74 (1973).
- <sup>5</sup> T. Odagaki, M. Lax, Phys. Rev. B 24, 5284 (1981).
- <sup>6</sup> I. Webman, Phys. Rev. Lett. 47, 1496 (1981).
- <sup>7</sup> S. Summerfield, Solid State Comm. **39**, 401 (1981).
- <sup>8</sup> J. M. Ziman, Models of disorder, The theoretical physics of homogeneously disordered systems (Cambridge University Press, Oxford, 1979).
- <sup>9</sup> M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, Phys. Rev. B 51, 2199 (1995).
- <sup>10</sup> E. N. Economou, Green's functions in quantum physics (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1979).
- <sup>11</sup> A. K. Jonscher, Nature **267**, 673 (1977).
- <sup>12</sup> T. Odagaki, M. Lax, Phys. Rev. Lett. 45, 847 (1980).
- <sup>13</sup> G. Bull, Computational methods and algol (Harrap, London, 1966).
- <sup>14</sup> G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, E. Martin, Phys. Rev. B 52, 11982 (1995).
- <sup>15</sup> R. Haydock, Solid State Physics Vol. 35, édité par H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Academic Press, London, 1980).
- <sup>16</sup> R. Zallen, Percolation structures and processes édité par G. Deutscher, R. Zallen, J. Adler (A. Hilger, Bristol, et The Israel Physical Society, Jérusalem, 1983), page 3.
- <sup>17</sup> M. F. Sykes, J. W. Essam, J. Math. Phys. 5, 1117 (1964).

### Bibliographie

- <sup>18</sup> D. Stauffer, J. Adler, A. Aharony, J. Phys. A: Math. Gen. 27, L475 (1994).
- <sup>19</sup> P. Grassberger, J. Phys. A: Math. Gen. 19, L241 (1986).
- <sup>20</sup> L. Zhang, N. A. Seaton, *AIChE J.* **38**, 1816 (1992).
- <sup>21</sup> W.-M. Shen, M. Tomkiewicz, C. Lévy-Clément, J. Appl. Phys. 76, 3635 (1994).
- <sup>22</sup> C. Peng, K. D. Hirschman, P. M. Fauchet, J. Appl. Phys. 80, 295 (1996).
- <sup>23</sup> A. J. Simons, T. I. Cox, M. J. Uren, P. D. J. Calcott, Thin Solid Films 255, 12 (1995).
- <sup>24</sup> V. Lehmann, F. Hofmann, F. Möller, U. Grüning, Thin Solid Films 255, 20 (1995).
- <sup>25</sup> D. Deresmes, V. Marissael, D. Stievenard, C. Ortega, Thin Solid Films 255, 258 (1995).
- <sup>26</sup> R. C. Anderson, R. S. Muller, C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 138, 3406 (1991).
- <sup>27</sup> V. P. Parkhutik, Thin Solid Films 276, 195 (1996).
- <sup>28</sup> M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, J. of Luminescence 57, 159 (1993).
- <sup>29</sup> N. J. Pulsford, G. L. J. A. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, E. J. Lous, A. H. J. Venhuizen, J. of Luminescence 57, 181 (1993).
- <sup>30</sup> Y. Lubianiker, I. Balberg, Phys. Rev. Lett. 78, 2433 (1997).
- <sup>31</sup> R. L. Smith, S. D. Collins, J. Appl. Phys. **71**, R1 (1992).
- <sup>32</sup> J.-N. Chazalviel, Porous silicon science and technology édité par J.-C. Vial et J. Derrien (Les éditions de Physique, Les Ulis et Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995), page 17.
- <sup>33</sup> M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. j. Uren, N. G. Chew, A. G. Cullis, J. Cryst. Growth 73, 622 (1985).
- <sup>34</sup> R. L. Smith, S. D. Collins, Phys. Rev. A **39**, 5409 (1989).
- <sup>35</sup> V. Lehmann, U. Gösele, Appl. Phys. Lett. 58, 856 (1991).
- <sup>36</sup> P. Goudeau, A. Naudon, G. Bomchil, R. Hérino, J. Appl. Phys. **66**, 625 (1989).
- <sup>37</sup> B. B. Mandelbrot, Percolation structures and processes édité par G. Deutscher, R. Zallen, J. Adler (A. Hilger, Bristol, et The Israel Physical Society, Jérusalem, 1983), page 59.
- <sup>38</sup> P. M. Fauchet, communication privée.
- <sup>39</sup> I. Mihalcescu, J.-C. Vial, R. Romestain, J. Appl. Phys. **80**, 2404 (1996).

Bibliographie

# Conclusion

Sous le nom de silicium poreux se regroupent plusieurs matériaux différents. La première catégorie est constituée de couches de porosité élevée, de l'ordre de 80 %. Le squelette de silicium est de dimensions très réduites, typiquement nanométriques. Un modèle de cristallites sphériques semble bien adapté à sa description. Ainsi le prouve le bon accord entre les calculs de l'énergie de recombinaison d'un exciton dans une sphère de silicium et les mesures de l'énergie en fonction de la taille moyenne par une expérience d'absorption. L'énergie de luminescence est cependant plus faible. Ce décalage de Stokes important semble propre au silicium poreux, il n'existe pas dans les cristallites de silicium formées par décomposition de SiH4<sup>1</sup>, bien qu'il convient de rester prudent car ces dernières ont des tailles assez élevées où la différence entre les énergies de luminescence et d'absorption n'est pas très grande. La méthode de calcul peut être appliquée de manière tout aussi efficace pour d'autres matériaux, comme CdS<sup>2</sup>. Le taux de recombinaison radiative sans l'assistance de phonons est non-nul dans les cristallites, et il augmente lorsque la taille diminue. Cependant, les résultats de notre calcul suggèrent que le temps de vie reste dominé par les recombinaisons non-radiatives. La dépendance en température du temps de recombinaison radiative est liée à la nature des états de l'exciton, mais les nombreux effets intervenant dans leur construction, le couplage spin-orbite, le couplage d'échange et le couplage vallée-orbite principalement font que la validation du modèle à deux niveaux proposée n'est pas immédiate. Une source de recombinaison non-radiative déjà présente dans le cristal massif, l'effet Auger, modifie les propriétés du matériau sous certaines conditions, c'est-à-dire lorsque trois porteurs au moins se retrouvent au sein d'un domaine confiné.

Lorsque la porosité diminue, la luminescence devient moins efficace. En parallèle, la conductivité du matériau n'est plus nulle, ce qui permet d'en étudier les propriétés de transport. Dans ce domaine frontière, le transport par sauts entre des états localisés

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>M. Ehbrecht, B. Kohn, F. Huisken, M. A. Laguna, V. Paillard, à paraître dans Phys. Rev. B.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>M. Chamarro, M. Dib, V. Voliotis, A. Filoramo, P. Roussignol, T. Gacoin, J.-P. Boilot, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, à paraître dans *Phys. Rev. B* 

correspondant à des cristallites de silicium est une hypothèse intéressante. Un ensemble de mesures<sup>3</sup> peut ainsi être expliqué par le résultat d'un calcul complet partant de la structure électronique des cristallites. Le lien avec la notion de seuil de percolation répandue dans de nombreux domaines est réalisé grâce à ce calcul. Ceci permet une approche globale du silicium poreux. L'étude quantitative est rare dans ces systèmes. Notre approche, quoique présentant des imperfections auxquelles il sera intéressant d'essayer de remédier, est pleine d'informations qui permettent de proposer un modèle plus complexe du squelette de silicium poreux. En outre, les calculs de la conductivité, adaptables à des matériaux moins désordonnés, seront peut-être utiles pour l'étude d'autres structures formées de boîtes quantiques en silicium, potentiellement intéressantes pour l'avenir de la microélectronique.

Dans la dernière catégorie, la porosité du silicium est beaucoup plus faible, de l'ordre de 50 % ou moins, la luminescence disparaît et le mode de transport change. Le modèle du confinement quantique n'est plus justifié, ce qui explique que nous avons délaissé ces structures.

De toutes ces remarques, il ressort que l'optimisation du matériau en vue de la fabrication d'un bon composant électroluminescent n'est pas une mince affaire. En effet, une bonne luminescence existe lorsque les porteurs sont confinés dans une petite région de silicium, ce qui rend la transition radiative sans phonons plus probable et évite aux porteurs de trouver un centre de recombinaison non-radiative. La conséquence est que le courant peut difficilement traverser le matériau. Enfin, la structure désordonnée du silicium poreux est un obstacle à la compréhension des phénomènes qui s'y déroulent ainsi qu'à la reproductibité des matériaux.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, Phys. Rev. B 51, 2199 (1995).

# Annexe A.I

# Détails du calcul du hamiltonien excitonique

Le but de cette annexe est de détailler quelques points du calcul qui permet d'écrire le hamiltonien de l'exciton.

# 1 Simplification des termes du hamiltonien

.

Considérons un hamiltonien électronique écrit sous la forme d'une somme de termes à un électron  $(H^{(1)})$  et à deux électrons  $(H^{(2)})$ :

$$H = \sum_{k} H^{(1)}(k) + \sum_{k < l} H^{(2)}(kl)$$
(A.I.1)

On va chercher les solutions de ce hamiltonien en partant de solutions à un électron, notées  $\psi_i$ . On en prend n, le système possède n électrons, et on construit des déterminants de Slater :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_n(2) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$
(A.I.2)

Ceci revient à faire une combinaison linéaire de toutes les fonctions d'onde totales construites en attribuant à chaque électron i une fonction  $\psi_j$ , ce que l'on note  $\psi_j(i)$ :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[ (-1)^P |\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n)\rangle + (-1)^P |\psi_1(2)\psi_2(3)\cdots\psi_n(1)\rangle + \cdots \right]$$
(A.I.3)

Le facteur  $(-1)^P$  devant chaque terme indique que l'on soustrait ou que l'on additionne le terme suivant la permutation qui permet de l'écrire. Dans ce qui suit, nous prendrons comme convention d'écrire dans chaque ket la fonction de l'électron 1 en premier, celle de l'électron 2 en deuxième, ..., soit :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[ (-1)^{P} |\psi_{1}\psi_{2}\cdots\psi_{n}\rangle + (-1)^{P} |\psi_{n}\psi_{1}\cdots\psi_{n-1}\rangle + \dots + (-1)^{P} |\psi_{i_{1}}\psi_{i_{2}}\cdots\psi_{i_{n}}\rangle \right]$$
(A.I.4)

Le hamiltonien de l'équation A.I.1 est écrit dans une base de déterminants de Slater ainsi construits. Chacun des éléments  $\langle \Psi | H | \Psi' \rangle$  de la matrice obtenue est une somme de  $n!^2$  termes  $\langle \psi_{i_1} \psi_{i_2} \cdots \psi_{i_n} | H | \psi_{j_1} \psi_{j_2} \cdots \psi_{j_n} \rangle$ . Nous allons voir que ces éléments de matrice peuvent être simplifiés<sup>1</sup>.

# 1.1 Le terme à un électron

Les termes de la somme s'écrivent :

$$\langle \psi_{i_1}\psi_{i_2}\cdots\psi_{i_n}|H^{(1)}(k)|\psi_{j_1}\psi_{j_2}\cdots\psi_{j_n}\rangle = \langle \psi_{i_1}|\psi_{j_1}\rangle\langle\psi_{i_2}|\psi_{j_2}\rangle\cdots \langle\psi_{i_k}|H^{(1)}(k)|\psi_{j_k}\rangle\cdots\langle\psi_{i_n}|\psi_{j_n}\rangle$$
(A.I.5)

car  $H^{(1)}(k)$  n'agit que sur la fonction de l'électron k.

• Si  $\psi_{i_1} = \psi_{j_1}$  et  $\psi_{i_2} = \psi_{j_2}$  ... et  $\psi_{i_n} = \psi_{j_n}$ , alors il reste  $\langle \psi_{i_k} | H^{(1)}(k) | \psi_{j_k} \rangle$ . L'élément de matrice vaut :

$$\langle \Psi | H^{(1)} | \Psi' \rangle = \sum_{i=1}^{n} (-1)^{P} \langle \psi_{i} | H^{(1)}(i) | \psi_{i} \rangle$$
 (A.I.6)

 Si toutes les fonctions sont identiques sauf pour i<sub>k</sub> et j<sub>k</sub>, tous les termes de la somme sont nuls sauf (ψ<sub>ik</sub>|H<sup>(1)</sup>(k)|ψ<sub>jk</sub>). On obtient alors :

$$\langle \Psi | H^{(1)} | \Psi' \rangle = (-1)^P \langle \psi_{i_k} | H^{(1)}(k) | \psi_{j_k} \rangle$$
 (A.I.7)

• Si deux fonctions au moins diffèrent, la somme est nulle.

$$\langle \Psi | H^{(1)} | \Psi' \rangle = 0 \tag{A.I.8}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure Vol. 1 et 2 (McGraw-Hill, City, 1960).

## 1.2 Le terme à deux électrons

Chaque terme fait maintenant intervenir deux électrons, donc deux fonctions.

Si toutes les fonctions ψ<sub>i</sub> et ψ<sub>j</sub> sont identiques, pour chaque couple (k;l), deux termes seulement sont non-nuls : (-1)<sup>P</sup>⟨ψ<sub>ik</sub>ψ<sub>il</sub>|H<sup>(2)</sup>(kl)|ψ<sub>ik</sub>ψ<sub>il</sub>⟩ et -(-1)<sup>P</sup>⟨ψ<sub>ik</sub>ψ<sub>ik</sub>|H<sup>(2)</sup>(kl)|ψ<sub>ik</sub>ψ<sub>ik</sub>⟩. En sommant sur k et l, on obtient :

$$\langle \Psi | H^{(2)} | \Psi' \rangle = \sum_{k < l}^{n} (-1)^{P} \left( \langle \psi_{k} \psi_{l} | H^{(2)}(kl) | \psi_{k} \psi_{l} \rangle - \langle \psi_{l} \psi_{k} | H^{(2)}(kl) | \psi_{k} \psi_{l} \rangle \right)$$
(A.I.9)

• Si toutes les fonctions sont identiques sauf pour  $i_k$  et  $j_k$ , k doit obligatoirement être l'un des deux électrons inclus dans V, sinon le terme  $\langle \psi_{i_k} | \psi_{j_k} \rangle$  entre deux fonctions orthogonales est nul. On en déduit :

$$\langle \Psi | H^{(2)} | \Psi' \rangle = \sum_{k \neq l}^{n} (-1)^{P} \Big( \langle \psi_{i_{k}} \psi_{l} | H^{(2)}(kl) | \psi_{j_{k}} \psi_{l} \rangle - \langle \psi_{l} \psi_{i_{k}} | H^{(2)}(kl) | \psi_{j_{k}} \psi_{l} \rangle \Big)$$
(A.I.10)

• Si toutes les fonctions sont identiques sauf pour  $i_k$  et  $j_k$ , et  $i_l$  et  $j_l$ , alors il ne reste que deux termes non-nuls dans la somme :

$$\langle \Psi | H^{(2)} | \Psi' \rangle = (-1)^{P} \Big( \langle \psi_{i_{k}} \psi_{i_{l}} | H^{(2)}(kl) | \psi_{j_{k}} \psi_{j_{l}} \rangle - \langle \psi_{i_{l}} \psi_{i_{k}} | H^{(2)}(kl) | \psi_{j_{k}} \psi_{j_{l}} \rangle \Big)$$
(A.I.11)

• Si les déterminants de Slater diffèrent de plus de deux fonctions, le terme est nul :

$$\langle \Psi | H^{(2)} | \Psi' \rangle = 0 \tag{A.I.12}$$

# 2 Calcul des termes de Coulomb et d'échange sur le même atome

Le calcul du terme :

$$U = \int \varphi_{ii'}^*(r_1) \varphi_{ij'}^*(r_2) \frac{e^2}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} \varphi_{ik'}(r_1) \varphi_{il'}(r_2) d^3r_1 d^3r_2$$
(A.I.13)

est présenté dans cette partie. Dans cette équation,  $\varphi_{ii'}$  désigne l'orbitale i', qui peut être  $s, p_x, p_y$  ou  $p_z$ , de l'atome i. Prenons par commodité une notation simplifiée de cette

intégrale :  $\langle \varphi_{i'} \varphi_{j'} | V | \varphi_{k'} \varphi_{l'} \rangle$ , avec  $V = e^2 / |\vec{r_1} - \vec{r_2}|$ . Soit  $r_{<}$  la plus petite des deux valeurs  $r_1$  et  $r_2$ , et  $r_{>}$  la plus grande. V est alors réécrit sous la forme :

$$V = \frac{e^2}{r_{>}} \left( 1 + \frac{r_{<}^2}{r_{>}^2} - 2\frac{r_{<}}{r_{>}}\cos(\omega) \right)^{-\frac{1}{2}}$$
  
=  $\frac{e^2}{r_{>}} \sum_{\kappa=0}^{\infty} \left( \frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^{\kappa} P_{\kappa}(\cos(\omega))$  (A.I.14)

où  $\omega$  est l'angle entre  $\vec{r_1}$  et  $\vec{r_2}$  et  $P_{\kappa}$  (cos( $\omega$ )) est un polynôme de Legendre. Après calcul, on obtient si  $\varphi_{i'}$  et  $\varphi_{k'}$  ont le même spin, et  $\varphi_{j'}$  et  $\varphi_{l'}$  également, et si  $m_{i'} + m_{j'} = m_{k'} + m_{l'}$ :

$$\langle \varphi_{i'} \varphi_{j'} | V | \varphi_{k'} \varphi_{l'} \rangle = \sum_{\kappa=0}^{\infty} R^{\kappa} (n_{i'} l_{i'}, n_{j'} l_{j'}, n_{k'} l_{k'}, n_{l'} l_{l'})$$

$$C^{\kappa} (l_{i'} m_{i'}, l_{k'} m_{k'}) C^{\kappa} (l_{l'} m_{l'}, l_{j'} m_{j'})$$
(A.I.15)

sinon

$$\langle \varphi_{i'} \varphi_{j'} | V | \varphi_{k'} \varphi_{l'} \rangle = 0 \tag{A.I.16}$$

Dans ces expressions,

- $n_{i'}$ ,  $l_{i'}$  et  $m_{i'}$  sont les nombres quantiques de la fonction  $\varphi_{i'}$ .
- $R^{\kappa}(n_{i'}l_{i'}, n_{j'}l_{j'}, n_{k'}l_{k'}, n_{l'}l_{l'}) = \langle R_{n_{i'}l_{i'}}R_{n_{j'}l_{j'}}|\frac{r_{\leq}^{\kappa}}{r_{>}^{\kappa+1}}|R_{n_{k'}l_{k'}}R_{n_{l'}l_{l'}}\rangle$  où R est la partie radiale de  $\varphi_{i'}$ .
- $C^{\kappa}(l_i m_i, l_j m_j)$  sont des coefficients donnés dans le tableau A.I.1<sup>2</sup>.

Notons  $F^{0}(s, s) = R^{0}(s, s, s, s), F^{0}(s, p) = R^{0}(s, p, s, p), F^{0}(p, p) = R^{0}(p, p, p, p), F^{2}(p, p) = R^{2}(p, p, p, p)$  et  $G^{1}(s, p) = R^{1}(s, p, p, s)$ . Les termes non-nuls  $\langle \varphi_{i'} \varphi_{j'} | V | \varphi_{k'} \varphi_{l'} \rangle$  sont les

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure Vol. 1 et 2 (McGraw-Hill, City, 1960).
l <sub>i</sub> lj	m <sub>i</sub>	m <sub>j</sub>	c¹ √3	. c <sup>3</sup>	· · · · · · · · · · · ·	
s p	0	± 1	-1	0		
	0	0	+ 1	0	<del></del>	
			$c^1\sqrt{15}$	$c^3\sqrt{245}$	_	
pd	± 1	± 2	6	+√3		
	±1	±1	+√3	-3		
	±l	0	-1	$+\sqrt{18}$		
	0	$\pm 2$ $\pm 1$	0 _ /3	$+\sqrt{15}$		
	0	±1 0	$-\sqrt{3}$ +2	$-\sqrt{24}$ $+\sqrt{27}$		
	±1	$\mp 2$	ō	$+\sqrt{45}$		
`	±1	∓1	0	<b>-</b> √30		
			c <sup>o</sup>	5c <sup>2</sup>	-	
88	0	0	1	0		
p p	±1	±1	1	-1		
	±1	0	0	$+\sqrt{3}$		
	+1	ט ד ו		+2		
· · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		+ •			<u>.                                    </u>	
			C <sup>0</sup>	c²√5		
s d	0	$\pm 2$	0	+1		
	0	±1	0	-1		
			C <sup>0</sup>	7c <sup>2</sup>	21c4	
d d	± 2	± 2	1	- 2	+1	
	± 2	<u>±1</u>	0	+√6	<b>-</b> √5	
	$\pm 2$	0	0	-2	$+\sqrt{15}$	
		± i		+1	-4	
	± 1	0		+1 +2	+√30 +6	
	+2	<b>∓</b> 2	ō	ō	+ 0	
	±2	<b>∓</b> 1	0	0	- 135	
	<u>±</u> 1	∓1	0	/6	- 140	
			c°	15c <sup>2</sup>	33c4	429 5 CB
ff	± 3	± 3	1	- 5	+3	-1
	±3	$\pm 2$	0	+ 5	$-\sqrt{30}$	$+\sqrt{7}$
	$\pm 3$	$\pm 1$	0	$-\sqrt{10}$	+√54	$-\sqrt{28}$
	± 3 ⊥ 2	U 1.9		0		+ \/84
	$\frac{\pm 2}{+2}$	± 2 + 1	0	$+ \sqrt{15}$	-1 +4 $\sqrt{2}$	-1/105
1	$\pm 2$	Ō	Ō	- /20	- 1/3	+4/14
	±1	± 1	1	+3	+ i	- 15
1	±1	0	0	+√2	+√15	$+5\sqrt{14}$
	0	0	1	+4	+6	+ 20
	1 ± 3	∓3		0	0	- √924
1	+3	+4 1	0	0	↓./4?	+√402 /910
l	$\pm 2$	$\mp 2$	l o	õ	+ 1/70	$-\sqrt{210}$ $+\sqrt{504}$
	±2	∓ī	0	Ō	- 14	- √378
	± 1	∓1	0	- \sqrt{24}	- 1/40	- 1420

Tableau A.I.1: Valeurs des  $C^{\kappa}(l_im_i, l_jm_j)$ .

suivants :

$$\langle ss|V|ss \rangle = F^{0}(s,s)$$

$$\langle sp_{x}|V|sp_{x} \rangle = \langle sp_{y}|V|sp_{y} \rangle = \langle sp_{z}|V|sp_{z} \rangle = \langle p_{x}s|V|p_{x}s \rangle$$

$$= \langle p_{y}s|V|p_{y}s \rangle = \langle p_{z}s|V|p_{z}s \rangle = F^{0}(s,p)$$

$$\langle p_{x}p_{x}|V|p_{x}p_{x} \rangle = \langle p_{z}p_{z}|V|p_{z}p_{z} \rangle = \langle p_{z}p_{z}|V|p_{z}p_{z} \rangle = F^{0}(p,p) + \frac{4}{25}F^{2}(p,p)$$

$$\langle p_{x}p_{y}|V|p_{x}p_{y} \rangle = \langle p_{x}p_{z}|V|p_{x}p_{z} \rangle = \langle p_{y}p_{x}|V|p_{y}p_{x} \rangle = \langle p_{y}p_{z}|V|p_{y}p_{z} \rangle = \langle p_{z}p_{x}|V|p_{z}p_{x} \rangle$$

$$= \langle p_{z}p_{y}|V|p_{z}p_{y} \rangle = \langle p_{s}p_{z}|V|p_{z}p_{z} \rangle = \langle p_{y}p_{x}|V|p_{y}p_{z} \rangle = \langle p_{y}p_{z}|V|p_{y}p_{z} \rangle$$

$$= \langle p_{z}p_{y}|V|p_{z}p_{y} \rangle = \langle ss|V|p_{z}p_{z} \rangle = \langle sp_{x}|V|p_{x}s \rangle = \langle p_{y}s|V|sp_{y} \rangle$$

$$= \langle sp_{y}|V|p_{y}s \rangle = \langle ss|V|p_{z}p_{z} \rangle = \langle sp_{x}|V|p_{x}s \rangle = \langle p_{z}s|V|sp_{z} \rangle$$

$$= \langle p_{y}p_{y}|V|ss \rangle = \langle p_{z}p_{z}|V|ss \rangle = \langle p_{x}p_{x}|V|ss \rangle = \frac{1}{3}G^{1}(s,p)$$

$$\langle p_{x}p_{x}|V|p_{y}p_{y} \rangle = \langle p_{x}p_{x}|V|p_{z}p_{z} \rangle = \langle p_{y}p_{y}|V|p_{z}p_{z} \rangle = \langle p_{y}p_{z}|V|p_{z}p_{y} \rangle$$

$$= \langle p_{y}p_{y}|V|p_{x}p_{x} \rangle = \langle p_{z}p_{z}|V|p_{y}p_{y} \rangle = \langle p_{z}p_{z}|V|p_{z}p_{z} \rangle = \langle p_{z}p_{z}|V|p_{z}p_{z} \rangle$$

$$= \langle p_{z}p_{z}|V|p_{x}p_{x} \rangle = \langle p_{z}p_{z}|V|p_{y}p_{y} \rangle = \langle p_{z}p_{z}|V|p_{z}p_{z} \rangle = \frac{2}{25}F^{2}(p,p)$$

$$(A.I.17)$$

Les termes  $F^0(s,s)$ ,  $F^0(s,p)$  et  $F^0(p,p)$  sont obtenus à partir des fonctions atomiques calculées par une méthode de densité locale<sup>3</sup>. Les valeurs obtenues sont 11,828 eV, 10,273 eV et 9,165 eV.  $F^2$  est calculé à partir du paramètre de Slater-Condon :  $F_2 = F^2/25$ , ce qui donne  $F^2(p,p) = 4,470$  eV.  $G^1(s,p)$  est pris égal à 6,481 eV.

#### 3 Matrice de couplage spin-orbite

Dans le calcul des états propres de l'exciton, la matrice de couplage spin-orbite  $\lambda \vec{L}.\vec{S}$ dans la base  $|s,\uparrow\rangle$ ,  $|s,\downarrow\rangle$ ,  $|p_x,\uparrow\rangle$ ,  $|p_x,\downarrow\rangle$ ,  $|p_y,\uparrow\rangle$ ,  $|p_y,\downarrow\rangle$ ,  $|p_z,\uparrow\rangle$ ,  $|p_z,\downarrow\rangle$ , est nécessaire. Les propriétés suivantes des moments orbital et de spin permettent d'obtenir cette matrice (équation A.I.18) :

- $\vec{L}.\vec{S} = L_x.S_x + L_y.S_y + L_z.S_z$
- $L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-)$ , avec  $L_+|l,m\rangle = \sqrt{l(l+1) m(m+1)}|l,m+1\rangle$ et  $L_-|l,m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}|l,m-1\rangle$  où m et l sont les nombres quantiques azimuthal et magnétique de l'état.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, New York, 1963).

3 Matrice de couplage spin-orbite

- $L_y = \frac{1}{2i}(L_+ L_-)$
- $L_z|l,m\rangle = m|l,m\rangle$

avec  $\lambda = 15$  meV dans le silicium.

## Annexe A.II

#### Calcul de la pulsation moyenne

La pulsation moyenne  $\bar{\omega}$  est calculée en imposant que les moments d'ordre 1 et 2 soient corrects. Ces moments définissent l'énergie moyenne et la largeur de la transition. Ils sont donnés par<sup>1</sup>:

$$\mu_1 = \sum_q S_q \hbar \omega_q$$

$$\mu_2 = \sum_q S_q (\hbar \omega_q)^2 (2n_q + 1)$$
(A.II.1)

 $\omega_q$ ,  $S_q$  et  $n_q$  sont respectivement la pulsation, le facteur de Huang-Rhys et le nombre de phonons caractéristiques du mode de vibration q. Les moments d'ordre 1 et 2 pour la fréquence moyenne sont donnés par :

$$\mu_1 = S\hbar\bar{\omega}$$
  
$$\mu_2 = \bar{S}(\hbar\bar{\omega})^2(2\bar{n}+1)$$

On suppose que l'électron se couple à tous les modes de la même manière. Imposer l'égalité entre les moments moyens et les moments exacts permet alors d'obtenir l'énergie moyenne  $\hbar \bar{\omega}$ :

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \hbar \bar{\omega} (2\bar{n} + 1) = \hbar \frac{\int \omega^2 N(\omega) (2n_\omega + 1) d\omega}{\int \omega N(\omega) d\omega}$$
(A.II.2)

La somme sur q de l'équation A.II.1 a été remplacée selon la procédure classique par une intégrale sur  $\omega$  dans laquelle intervient la densité d'états  $N(\omega)$ . La densité d'états pour le silicium massif<sup>2</sup> est donnée sur la figure A.II.1. Elle est approximée par une courbe

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>M. Lannoo, J. Bourgoin, Points Defects in Semiconductors I (Springer-Verlag, Berlin, 1981).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>H. Bilz, W. Kress, Phonon Dispersion Relations in Insulators (Springer-Verlag, Berlin, 1979).

semi-elliptique :

$$N(\omega) = \frac{16\omega^2}{\pi\omega_{max}^4} \sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2}$$
(A.II.3)

où  $\hbar\omega_{max} \approx 62 \text{meV}$  est l'énergie maximale, correspondant à une branche de phonons optiques. La résolution de l'équation A.II.2 donne à température ambiante une énergie



moyenne  $\hbar\bar{\omega} \approx 45 \text{ meV}$ . C'est cette valeur que nous avons utilisée tout au long du calcul. Il n'est pas nécessaire dans un premier temps d'être plus précis, le résultat de la probabilité de transition n'étant pas influencé par un écart raisonnable autour de cette valeur.

# Annexe A.III

# Transition assistée par un seul phonon

Lorsque S est petit devant 1, ce qui est le cas dans notre problème, et que la température est faible, le traitement du couplage électron-phonon peut être fait en supposant que la transition se fait au plus avec l'intervention d'un seul phonon. En effet, si on se limite à l'ordre 1 en S, les seuls termes de recouvrements entre les fonctions d'onde vibratoire qui ne s'annulent pas sont<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} |\langle \chi_{n_q}(Q) | \chi_{n_q}(Q - Q^0) \rangle|^2 &= 1 - (2n_q + 1)S_q \\ |\langle \chi_{n_q}(Q) | \chi_{n_q + 1}(Q - Q^0) \rangle|^2 &= (n_q + 1)S_q \\ |\langle \chi_{n_q}(Q) | \chi_{n_q - 1}(Q - Q^0) \rangle|^2 &= n_q S_q \end{aligned}$$
(A.III.1)

Le recouvrement total devient la somme pour tous les modes q de ces trois termes. Si  $\Delta$ , l'énergie de la transition sans phonon, est non-nulle, l'équation II.28 devient :

$$W_{1\to2} = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 \left\{ \sum_{q_1} S_{q_1} \left[ (n_{q_1} + 1)\delta(\Delta + \hbar\omega_{q_1}) + n_{q_1}\delta(\Delta - \hbar\omega_{q_1}) \right] + \sum_{q_2} S_{q_2} \left[ (n_{q_2} + 1)\delta(\Delta + \hbar\omega_{q_2}) + n_{q_2}\delta(\Delta - \hbar\omega_{q_2}) \right] \right\}$$
(A.III.2)

Pour simplifier le calcul et faire le lien avec la fréquence moyenne dans le traitement multiphonons, remplaçons  $S_q$  par sa valeur moyenne  $\overline{S}$ , définie comme le rapport entre

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>M. Lannoo, J. Bourgoin, Points Defects in Semiconductors I (Springer-Verlag, Berlin, 1981).

 $d_{FC}$  et l'énergie moyenne  $\hbar \bar{\omega}$  de l'équation A.II.2. On a alors :

$$\sum_{q} S_{q} \left[ n_{q} \delta(\Delta - \hbar \omega_{q}) \right] = \bar{S} \sum_{q} \frac{\delta(\Delta - \hbar \omega_{q})}{\exp\left(\hbar \omega_{q}/kT\right) - 1}$$

$$= \bar{S} \frac{N(\Delta/\hbar)}{\exp\left(\Delta/kT\right) - 1}$$
(A.III.3)

Dans ce terme intervient la densité d'états des vibrations, N, qui a déjà été définie dans l'approximation semi-elliptique (équation A.II.3). Lorsque  $\Delta$  est positif, seuls les termes dans l'équation A.III.2 correspondant à l'absorption d'un phonon sont retenus. Dans ce cas, la probabilité de transition s'écrit

$$W_{1\to 2} = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 (S_1 + S_2) \frac{N(\Delta/\hbar)}{\exp(\Delta/kT) - 1}$$
(A.III.4)

Le terme correspondant à une transition grâce à l'émission d'un phonon ( $\Delta < 0$ ) s'écrit sur le même modèle :

$$W_{1\to 2} = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 (S_1 + S_2) N(|\Delta|/\hbar) \frac{\exp(\Delta/kT)}{\exp(\Delta/kT) - 1}$$
(A.III.5)

Ces deux termes s'annulent lorsque  $\Delta$  tend vers 0. La contribution à la probabilité de transition dans ce cas résonnant est simplement :

$$W_{1\to 2} = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 \delta(\Delta) \tag{A.III.6}$$

La figure A.III.1 représente la probabilité de transition obtenue, ainsi que celle qui a été dérivée de la théorie multiphonons (chapitre II, équation II.21). La transition résonnante (équation A.III.6) a été élargie artificiellement en une gaussienne de faible largeur pour qu'elle soit visible sur le dessin. La transition avec absorption ou émission d'un seul phonon n'est efficace que pour des écarts  $E_2 - E_1$  entre les énergies des sphères de départ et d'arrivée assez faibles. A cette température très basse (30 K), la transition vers un niveau d'énergie supérieure est extrêment difficile. Les deux calculs sont du même ordre de grandeur et les variations sont les mêmes.



Figure A.III.1: Temps de transition en fonction de l'écart entre les niveaux  $E_1$  et  $E_2$ , obtenu en utilisant les fonctions de Bessel pour exprimer la transition multiphonons (—) et dans l'approximation d'une transition grâce à un phonon au maximum, d'énergie quelconque dans le spectre (·····). Le calcul a été effectué à 30 K et pour S = 0,1. Une valeur typique de 1 meV a été choisie pour  $\beta$ .

Annexe A.III Transition assistée par un seul phonon

## Annexe A.IV

# Calcul du couplage électronique dans le cas de la bande de valence

La situation est souvent plus compliquée lorsque l'on s'intéresse à la bande de valence<sup>1</sup>... Alors que pour les électrons nous nous sommes arrangés pour calculer uniquement le couplage électronique  $\beta$  entre des sphères ayant un niveau non-dégénéré comme minimum de la bande de conduction, le sommet de la bande de valence d'une sphère est toujours composé de deux groupes de trois niveaux dégénérés ! Nous avons déjà vu dans la partie 4 du premier chapitre que lorsque l'on raccorde deux sphères par un pont de silicium dans la direction x, il apparaît quatre niveaux : deux niveaux non dégénérés séparés par un premier  $\beta$  et correspondant dans le cas d'une symétrie  $T_2$  au couplage entre les fonctions de type  $p_x$  des sphères, et deux autres niveaux doublement dégénérés, caractérisés par un second  $\beta$  et qui proviennent du couplage de même amplitude pour les fonctions interchangeables  $p_y$  et  $p_z$ . La réduction de la symétrie venant de l'ajout du pont est la cause de ce comportement. Or la détermination des états propres d'une sphère par la méthode de Lanczos donne trois fonctions propres correspondant à l'énergie du haut de la bande de valence de symétrie  $T_2$  qui sont des combinaisons linéaires aléatoires des états de type  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ . La probabilité de présence dans la seconde sphère sera donc la somme pondérée par des coefficients aléatoires des oscillations correspondant aux deux types de couplage. Pour s'affranchir de ce caractère aléatoire, une méthode, celle que nous avons utilisée, consiste à refaire le calcul de la probabilité de présence pour les deux autres états. La somme des coefficients aléatoires est égale à 1, ce qui fait que la somme des trois probabilités de présence dans la seconde sphère n'a plus rien d'aléatoire. La figure A.IV.1 montre un exemple de probabilité de présence obtenue de cette manière. Contrairement à ce que l'on attend, on ne voit qu'une seule oscillation.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>J.-F. Lampin, Thèse à l'Université de Lille I (1997).



Figure A.IV.1: Somme des probabilités de présence dans la sphère 2 en fonction du temps d'un trou situé au temps t = 0 dans un des trois états du sommet de la bande de valence de la sphère 1. Les deux sphères ont un diamètre de 2 nm. Le cylindre a une longueur de 7,1 Å et un rayon de 3 Å. Une valeur de  $\beta = 2,2$  meV a été déduite de la période des oscillations.

Comment expliquer ce résultat ? La figure A.IV.2 représente le spectre du sommet de la bande de valence de la cristallite complète du calcul de la figure A.IV.1. On v voit également le spectre de cristallites formées d'une seule sphère et d'un pont. Dans un premier temps, nous avons attribué chaque niveau aux fonctions  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  comme indiqué sur la figure A.IV.3. La formation de la structure totale conduit au couplage 2 à 2 de chaque niveau, et la structure électronique résultante est également donnée sur cette figure. Le pont étant construit suivant l'axe x, le couplage est plus grand pour les fonctions  $p_x$ . Le résultat obtenu n'est pas du tout celui de la structure électronique calculée (figure A.IV.2). C'est ce qui nous a permis de nous rendre compte que, vue l'opération de symétrie qui transforme l'ensemble (sphère 1 et pont) en l'ensemble (sphère 2 et pont), l'attribution des niveaux est plutôt celle de la figure A.IV.4. Ainsi, le niveau venant de la fonction  $p_y$  de la sphère 1 se couple avec son homologue de la sphère 2 qui se trouve à une énergie différente ! Ce couplage entre deux niveaux non-résonnants est celui de la figure II.33. Les niveaux après couplage sont peu éloignés des niveaux des sphères séparées. Or l'état de fonction  $p_y$  ne se distingue en rien de celui de fonction  $p_z$ . Le couplage "croisé" donne la structure totale qui correspond cette fois-ci avec la figure A.IV.2.

Ainsi s'explique l'allure de la probabilité de présence de la figure A.IV.1. Les fonctions  $p_y$  et  $p_z$  se couplent si faiblement que l'on ne voit que l'oscillation correspondant au couplage des fonctions  $p_x$ , qui donne une probabilité de présence allant de 0 à 1. La figure A.IV.5 montre le résultat obtenu lorsque l'on impose un décalage en énergie positif



Figure A.IV.2: Niveaux électroniques du sommet de la bande de valence de la structure complète correspondant à la figure A.IV.1 et d'une structure tronquée où la deuxième sphère est absente.



Figure A.IV.3: Première hypothèse sur la nature des niveaux et structure électronique en découlant pour la structure complète correspondant à la figure A.IV.1.

Figure A.IV.4: Couplage croisé entre les états  $p_y$  et  $p_z$  et structure électronique en découlant pour la structure complète correspondant à la figure A.IV.1.

sur les atomes de la première sphère de manière à mettre en vis-à-vis deux niveaux de type  $p_y$  par exemple. Une oscillation de grande période est obtenue, à laquelle vient



Figure A.IV.5: Somme des probabilités de présence dans la sphère 2 en fonction du temps d'un trou situé au temps t = 0 dans un des trois états du sommet de la bande de valence de la sphère 1. Les deux sphères ont un diamètre de 2 nm. Le cylindre a une longueur de 7,1 Å et un rayon de 3 Å. Un décalage de 3,5 meV a été ajouté sur tous les atomes de la sphère 1 afin d'aligner les états de fonction perpendiculaire à l'axe du cylindre. Une valeur de  $\beta = 3,5 \ \mu eV$  a été déduite de la grande période des oscillations.

s'ajouter une oscillation de très petite période provenant des niveaux  $p_x$  dont le couplage est suffisamment grand pour maintenir une probabilité de présence élevée dans la seconde sphère, malgré le petit décalage en énergie. Les valeurs de  $\beta$  qui sont déduites sont cohérentes avec cette explication: 2,2 meV contre 3,5  $\mu$ eV. La même valeur, 3,5  $\mu$ eV, est obtenue si on décale l'énergie dans l'autre sens, de manière à coupler les états  $p_z$ .

Notre souci est de déterminer la plus grande valeur de  $\beta$  pour les trous. C'est elle qui donnera l'effet principal. Dans la bande valence de la cristallite sphérique de symétrie  $T_d$  que nous venons d'étudier, se trouvent trois autres niveaux de symétrie  $T_1$ , provenant également du sommet de la bande de valence du silicium massif. Les états correspondants sont de type:

$$p_{x}(p_{y}^{2} - p_{z}^{2})$$

$$p_{y}(p_{z}^{2} - p_{x}^{2})$$

$$p_{z}(p_{x}^{2} - p_{y}^{2})$$
(A.IV.1)

Le couplage entre les états  $T_1$  de chaque sphère donne le même comportement que les états de symétrie  $T_2$ , sauf que des deux valeurs de  $\beta$  obtenues: 2,7  $\mu$ eV et 710  $\mu$ eV, c'est

maintenant la plus petite qui est liée aux niveaux non-dégénérés de la structure formée des deux sphères reliées par un pont. Ceci vient de la forme des fonctions (équation A.IV.1). Les niveaux de symétrie  $T_1$  et  $T_2$  s'alternent au sommet de la bande de valence des cristallites et viennent tous du sommet de la bande de valence du silicium massif. Ceci justifie notre simplification qui consiste à prendre le couplage le plus élevé des 4 vus ci-dessus. Il correspond toujours au couplage entre niveaux de symétrie  $T_2$  donnant les niveaux non-dégénérés de la cristallite complète. Au pire, dans les cas que nous avons traités, il n'est que 3 fois plus élevé que le couplage venant après, par ordre de valeur décroissante, et qui est le couplage donnant les niveaux doublement dégénérés pour les états de symétrie  $T_1$ . En moyenne, le rapport est plutôt de 10. Il est de 100 et 1000 pour les deux autres valeurs de  $\beta$ . Annexe A.IV Calcul du couplage électronique dans le cas de la bande de valence

#### Annexe A.V

# Formules employées pour calculer la probabilité de transition entre cristallites

Les formules qui ont été employées pour calculer les énergies nécessaires dans l'évaluation du couplage électronique et par suite de la probabilité de transition entre cristallites sont présentées dans cette annexe. Les ajustements suivants sont nécessaires :

 l'énergie du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence des sphères, ainsi que celle de la bande interdite qui est utile pour le calcul du paramètre de Franck-Condon (équation A.V.5) en fonction de leur diamètre d<sub>sph</sub> (figure A.V.1):

$$E_{sph}^{c}(eV) = 1,05 + 1,97 \, d_{sph}(nm)^{-1,24}$$

$$E_{sph}^{v}(eV) = 1,84 \, d_{sph}(nm)^{-1,38}$$

$$E_{G}(eV) = 1,05 + 3,81 \, d_{sph}(nm)^{-1,31}$$
(A.V.1)

Il faut ajouter à cette énergie une correction à l'énergie propre du volume. C'est le confinement dans une structure de constante diélectrique différente de celle du milieu extérieur qui en est l'origine. Le même effet existe pour un trou dans la bande de valence. Une expression de cette correction dans une sphère a été obtenue dans l'équipe<sup>1</sup> en supposant une distribution de charge moyenne. La constante diélectrique à l'intérieur de la cristallite, dont dépend ce terme, diminue lorsque la taille de la cristallite diminue. Ceci s'explique schématiquement car les dimensions sont tellement réduites que l'écrantage par le réseau cristallin n'est pas encore complet lorsque l'on arrive à l'interface avec le milieu extérieur, l'air par exemple. La

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan, Phys. Rev. Lett. 74, 3415 (1995).



Figure A.V.1: Bas de la bande de conduction  $(\Box)$ , haut de la bande de valence  $(\circ)$  et bande interdite  $(\diamond)$  en fonction de la taille des cristallites. Les traits continus sont les ajustements donnés dans les formules A.V.1.



Figure A.V.2: Ecart entre le premier et le septième niveau dans la bande de conduction  $(\Box)$  et la bande de valence  $(\circ)$  en fonction de la taille des cristallites sphériques. Les courbes sont les ajustements donnés dans les formules A.V.2.

dépendance en fonction de la taille de la constante diélectrique dans des cristallites sphériques est obtenue à partir de plusieurs méthodes dans le même article.

2. l'énergie du septième niveau dans chaque bande des sphères (figure A.V.2) :

$$E_7^c(eV) = E_{sph}^c(eV) + 0,66 \, d_{sph}(nm)^{-1,01}$$
  

$$E_7^v(eV) = E_{sph}^c(eV) + 0,92 \, d_{sph}(nm)^{-1,52}$$
(A.V.2)

Les six niveaux du bas de la bande de conduction (ou de la bande de valence) sont séparés des autres niveaux par une énergie nettement supérieure à l'écart moyen entre niveaux plus haut dans la bande. Cette constatation nous a conduits à modéliser chaque bande par un groupe de 6 états dégénérés, puis à partir de l'énergie donnée par l'équation A.V.2, par des états dont l'écart moyen est donné juste après.

3. l'écart moyen entre niveaux en fonction de l'énergie dans chaque bande des sphères, obtenu sur le modèle de l'écart entre niveaux d'un semiconducteur massif avec une bande d'énergie parabolique (figure A.V.3 pour la bande de conduction) :

$$E_{moy}^{c}(eV) = \frac{0,205}{d_{sph}(nm)^{3}} \left(E(eV) - E_{sph}^{c}(eV)\right)^{0,83}$$

$$E_{moy}^{v}(eV) = \frac{0,217}{d_{sph}(nm)^{3}} \left(|E(eV) - E_{sph}^{v}(eV)|\right)^{0,86}$$
(A.V.3)

Grâce aux quatre dernières expressions, on peut obtenir l'énergie de la transition dans le cas d'une structure dissymétrique. Par exemple pour la bande de conduction, si l'énergie de la sphère 2 est inférieure à  $E_7^c$ , la transition aura lieu en première approximation entre le niveau du bas de la bande de conduction de la sphère 1 et celui du bas de la bande de conduction de la sphère 2, multiplié par 6 pour prendre en compte les 6 niveaux peu espacés. Si l'énergie de la sphère 2 est supérieure à  $E_7^c$ , on va dire que la transition a lieu à partir d'un niveau de la sphère 1 situé (aléatoirement) dans l'intervalle  $E_{sph2}^c \pm E_{mov.sph1}^c$ .

4. l'énergie du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence du cylindre, en fonction de son rayon  $r_{cyl}$  et de sa longueur  $l_{cyl}$  (figure A.V.4) :

$$E_{cyl}^{c}(eV) = 1,05 + 4,43 r_{cyl}(\text{\AA})^{-0,76} + 3,43 l_{cyl}(\text{\AA})^{-1,01}$$
  

$$E_{cyl}^{v}(eV) = 5,53 r_{cyl}(\text{\AA})^{-1,05} + 3,43 l_{cyl}(\text{\AA})^{-0,95}$$
(A.V.4)

Une énergie propre doit également être ajoutée à cette énergie d'une particule dans le pont. Pour simplifier, elle est prise comme la moyenne des énergies propres associées aux deux sphères.

Enfin, le terme de couplage électron-phonon peut être inclus si on connaît l'expression du décalage de Franck-Condon. Les calculs présentés sur la figure II.30 sont reproduits par



Figure A.V.3: Ecart entre les niveaux en fonction de l'énergie dans la bande de conduction d'une cristallite sphérique de 3,2 nm de diamètre. Les traits pointillés sont obtenus grâce à la formule A.V.3 à partir du septième niveau.



Figure A.V.4: Bas de la bande de conduction (points ronds) et haut de la bande de valence (points carrés) en fonction de la longueur du cylindre. Pour chaque bande, le calcul est fait pour un rayon de cylindre de 3 Å (énergie la plus élevée), 4 Å, 4,5 Å, 5 Å, 6 Å. Les courbes sont les ajustements donnés par les formules A.V.4.

les lois suivantes :

$$d_{FC}^{c}(meV) = 0,20 E_{G}(eV)^{3,84}$$
  

$$d_{FC}^{v}(meV) = 0,28 E_{G}(eV)^{3,86}$$
(A.V.5)

166 Annexe A.V Formules employées pour calculer la probabilité de transition entre cristallites

### Annexe A.VI

# Calcul exact de la conductivité par sauts entre les sites d'une chaîne linéaire

Nous rappelons dans cette annexe le calcul exact de la conductivité par sauts entre les sites d'une chaîne linéaire introduit par T. Odagaki et M. Lax<sup>1</sup>. Pour commencer, le nombre  $C_n$  d'ensembles de n cristallites est évalué. La diffusion totale s'écrit alors sous la forme d'une somme :

$$D_{exc}(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} nC_n D_n(\omega)$$
 (A.VI.1)

dans laquelle la diffusion d'un ensemble de n sites est donnée d'après l'équation III.12 par :

$$D_n(\omega) = -\frac{\omega^2}{2n} \sum_{x,x_0}^n (x - x_0)^2 P(x,\omega|x_0)$$
(A.VI.2)

La résolution de l'équation maîtresse revient à déterminer les vecteurs propres d'une matrice de taille n ce qui permet d'obtenir  $P(x, \omega | x_0)$ . La diffusion sans dimension pour un ensemble de n sites est ainsi donnée par :

$$\widetilde{D}(\widetilde{\omega}) = 1 + \frac{\sqrt{1+4/i\widetilde{\omega}}}{n} \left(\frac{1}{Z_{\pm}^{2n}+1} - \frac{1}{Z_{\pm}^{2n}+1}\right) \qquad \text{avec } Z_{\pm} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{i\widetilde{\omega}} \pm \sqrt{4+i\widetilde{\omega}}\right)$$
(A.VI.3)

<sup>1</sup>T. Odagaki, M. Lax, Phys. Rev. Lett. 45, 847 (1990).

Après sommation sur toutes les tailles n, on obtient la diffusion sans dimension qui est reportée sur les figures III.3 à III.6. Les variations à basse fréquence obtenues par ce calcul sont :

$$\lim_{\tilde{\omega}\to 0} \Re e\left\{\widetilde{D}_{exc}(\tilde{\omega})\right\} = \frac{p(1+p)^2}{4(1-p)^4}\tilde{\omega}^2 \qquad \lim_{\tilde{\omega}\to 0} \Im m\left\{\widetilde{D}_{exc}(\tilde{\omega})\right\} = \frac{p}{2(1-p)^2}\tilde{\omega} \qquad (A.VI.4)$$

A haute fréquence, le coefficient de diffusion "exact" se comporte suivant les expressions :

$$\lim_{\tilde{\omega}\to\infty} \Re e\left\{\widetilde{D}_{exc}(\tilde{\omega})\right\} = p - \frac{2p(1-p)}{\tilde{\omega}^2} \qquad \lim_{\tilde{\omega}\to\infty} \Im m\left\{\widetilde{D}_{exc}(\tilde{\omega})\right\} = \frac{2p(1-p)}{\tilde{\omega}} \qquad (A.VI.5)$$