

N° d'ordre :

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

Yann Michel NIQUET

**Étude des propriétés de transport de
nanostructures de semiconducteurs**

Soutenue le 5 Octobre 2001 devant la commission d'examen.

Membres du jury :	A. CAPPY	Président
	G. BASLARD	Rapporteur
	C. CLATIL	Rapporteur
	D. VANMAEKELBERGH	Examineur
	N. MAGNEA	Examineur
	M. LANNOC	Directeur de thèse
	C. DELERUE	Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut d'Électronique et de Micro-électronique du Nord, dirigé par Monsieur Georges SALMER, au sein du département ISEN, dont le responsable est Monsieur Didier STIEVENARD. Je les remercie de m'avoir accueilli.

Je remercie Monsieur Alain CAPPY d'avoir bien voulu présider le jury de ma thèse, et Messieurs Gérard BASTARD et Christian GLATTLI de s'être intéressés à ce travail et d'avoir accepté d'en être les rapporteurs. Je remercie également les examinateurs Messieurs Noël MAGNEA et Daniël VANMAEKELBERGH, qui s'est déplacé des Pays-Bas pour participer au jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Michel LANNOO qui m'a proposé ce sujet et qui m'a fait profiter de ses connaissances. Monsieur Christophe DELERUE a encadré cette thèse au jour le jour, avec une grande disponibilité. Son savoir et sa rigueur auront été de précieux atouts pour la réussite de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Monsieur Guy ALLAN a également suivi ce travail de très près, et je le remercie chaleureusement pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues.

Je remercie également mes collègues et amis, thésards ou ancien thésards, avec qui j'ai partagé les moments forts de ces trois années : Bernard, Christophe, Laurent, Maxime, Stéphane, Thomas et Vincent. Merci encore aux membres de l'équipe physique avec lesquels j'ai travaillé pour leur soutien et leur sympathie : Bruno, Catherine, Dominique, Florence, Jean-Philippe, Marie, Thierry...

Merci enfin à tous mes amis et aux membres de ma famille qui m'ont soutenu dans les moments plus difficiles, ainsi qu'à tous ceux que je ne peux citer mais qui m'ont accordé un peu de leur temps ou de leur connaissance.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 Introduction aux effets à un électron dans les nanostructures	5
1.1 Introduction	5
1.1.1 Exemple	5
1.1.2 Historique	7
1.1.3 Applications	10
1.2 La structure double jonction tunnel	11
1.2.1 Modèle	11
1.2.2 Energies de transition	14
1.3 Discussion qualitative de la caractéristique $I(V)$	18
1.3.1 Spectre d'excitation	18
1.3.2 Spectre d'addition	19
1.4 Le transistor à un électron	20
1.4.1 Modèle	20
1.4.2 Exemples	22
Bibliographie	24
Chapitre 2 Spectroscopie tunnel des nanocristaux de semiconducteurs	27
2.1 Synthèse et propriétés des nanocristaux de semiconducteurs	27
2.2 Spectroscopie optique des nanocristaux d'InAs	29
2.3 Spectroscopie tunnel des nanocristaux d'InAs	31
2.3.1 Spectres d'addition des nanocristaux d'InAs	32
2.3.2 Spectres d'excitation des nanocristaux d'InAs	35
2.4 Spectroscopie tunnel des nanocristaux de CdSe	36
Bibliographie	39

Chapitre 3 Structure électronique des nanocristaux de semiconducteurs	43
3.1 La méthode des liaisons fortes semi-empirique	43
3.1.1 Les méthodes semi-empiriques	43
3.1.2 Ajustement des paramètres de liaisons fortes	47
3.1.3 Calcul de la structure électronique des nanocristaux	48
3.2 Structure électronique des nanocristaux de silicium	50
3.2.1 Modèle de liaisons fortes	50
3.2.2 Structure électronique des nanocristaux	52
3.2.3 Comparaison avec d'autres méthodes	55
3.2.4 Discussion : limites de la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dans les nanocristaux	56
3.3 Structure électronique des nanocristaux d'InAs	59
3.3.1 Modèle de liaisons fortes	59
3.3.2 Structure électronique des nanocristaux	60
3.4 Structure électronique des nanocristaux de CdSe	63
3.4.1 Modèle de liaisons fortes	63
3.4.2 Structure électronique des nanocristaux	64
Bibliographie	67
Chapitre 4 Propriétés de transport des boîtes quantiques de semiconducteurs	71
4.1 Calcul du courant	72
4.2 Propriétés de la caractéristique $I(V)$	75
4.2.1 Interprétation de la zone sans courant	75
4.2.2 Transport combiné électrons-trous	79
4.2.3 Position des pics de conductance	81
4.3 Conséquences du transport combiné électrons-trous sur la caractéristique $I(V)$	81
4.3.1 $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$	82
4.3.2 $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$	83
4.3.3 Influence du taux de recombinaison $R(n, p)$ sur la caractéristique $I(V)$	85
4.4 Spectre d'addition des nanocristaux d'InAs	85
4.4.1 Modèle	85
4.4.2 Interprétation de la caractéristique $I(V)$	87

4.4.3	Influence du temps de recombinaison τ sur la caractéristique $I(V)$	91
4.4.4	Influence de la température T sur la caractéristique $I(V)$	92
4.5	Spectre d'excitation des nanocristaux de CdSe	93
Bibliographie		97
Chapitre 5 Self-énergie et interaction des électrons et des trous dans les nanocristaux de semiconducteurs		99
5.1	Propriétés diélectriques des nanocristaux de semiconducteurs	99
5.1.1	Calcul de la matrice diélectrique	100
5.1.2	Calcul de la constante diélectrique	102
5.2	Un modèle simple...	104
5.2.1	Modèle	104
5.2.2	La self-énergie Σ	106
5.2.3	L'énergie d'addition U	107
5.2.4	Discussion	110
5.3	Un modèle pour une configuration pointe îlot substrat réaliste	111
5.3.1	Energie totale	111
5.3.2	Calcul des potentiels	113
5.4	Calcul des capacités dans une nanostructure de semiconducteurs	115
5.4.1	Discussion de la validité du modèle capacitif	115
5.4.2	Comparaison avec les valeurs expérimentales	117
Bibliographie		120
Chapitre 6 Calcul auto-cohérent de la caractéristique $I(V)$		121
6.1	Modèle	121
6.1.1	Principe de la méthode de Schrödinger-Poisson	121
6.1.2	Calcul des énergies de transition	123
6.2	Résultats	125
6.2.1	Cas des nanocristaux d'InAs	125
6.2.2	Cas des nanocristaux de CdSe	132
Bibliographie		134
Conclusion		135

Annexes	137
Annexe A Compléments sur la structure double jonction tunnel	137
Annexe B Paramètres de liaisons fortes	139
B.1 Notations	139
B.2 Paramètres de liaisons fortes	141
B.2.1 Paramètres de liaisons fortes du silicium	141
B.2.2 Paramètres de liaisons fortes du germanium	142
B.2.3 Paramètres de liaisons fortes de InAs	143
B.2.4 Paramètres de liaisons fortes de CdSe	144
Annexe C La méthode des gradients conjugués	147
C.1 La méthode des gradients conjugués appliquée aux systèmes linéaires	147
C.2 Préconditionnement	148
C.3 Les gradients conjugués appliqués à la recherche des valeurs propres et des vecteurs propres d'une matrice	150
Annexe D Solution des équations maîtresses	155
Annexe E Calcul des tensions de seuil $V_{\downarrow}^{eh}$ et $V_{\uparrow}^{eh}$ et de la position des pics de conductance	157
E.1 Calcul des tensions de seuil $V_{\downarrow}^{eh}$ et $V_{\uparrow}^{eh}$	157
E.2 Position des pics de conductance	159
Annexe F Calcul de la matrice et de la constante diélectrique des nanocristaux de semiconducteurs	161
F.1 Calcul de la matrice diélectrique	161
F.2 Calcul de la constante diélectrique	163
Annexe G Résolution de l'équation de Poisson avec la méthode des différences finies	167
G.1 La méthode des différences finies	167
G.1.1 Principe	167
G.1.2 Conditions aux limites et solution des équations	170
G.2 Application aux liaisons fortes	172

Annexe H Calcul des capacités C_1 et C_2	175
H.1 ...en fonction de la distance pointe-nanocristal d_t	175
H.2 ...en fonction du rayon de courbure r_t de la pointe STM	176
Annexe I Calcul de la caractéristique $I(V)$ en perturbations	179
I.1 Energies de transition	179
I.2 Approximation pour la self-énergie	180
Annexe J Résolution des équations de Schrödinger-Poisson	181

Introduction

Depuis l'introduction du circuit intégré à la fin des années 1950, le nombre de transistors par « puce » n'a cessé de croître, quadruplant approximativement tous les trois ans. L'augmentation de la capacité des mémoires impose de réaliser des dispositifs comprenant toujours plus de transistors dans un volume toujours plus compact. Aujourd'hui, les mémoires DRAM¹ 256 Mbits contiennent plus de 256 millions de transistors MOSFET² dont les grilles mesurent 0.18 μm . Si les densités d'intégration continuent à croître au rythme actuel, les longueurs de grille atteindront 90 nm vers 2004 et 60 nm vers 2008 [1]. Néanmoins, la miniaturisation continue du transistor MOSFET va se heurter à des limites fondamentales : effet tunnel au travers des oxydes de grille, ionisation par impact, fluctuation du nombre d'impuretés dans le canal (dispersion des caractéristiques des composants), etc... Jusqu'à maintenant, des solutions ont toujours été trouvées pour repousser ces limites, mais aussi le transistor MOSFET semble-t-il avoir encore un bel avenir devant lui (jusqu'à 10 nm?). Au delà, peut-être faudra-t-il abandonner le transistor MOSFET pour des composants « quantiques » mieux adaptés si l'augmentation des densités d'intégration s'avère toujours nécessaire.

Dans ce contexte, la réalisation de composants construits autour d'une molécule unique, d'un îlot métallique ou d'un îlot semiconducteur de dimensions nanométriques a suscité un intérêt croissant. Le rôle joué par les interactions électroniques dans ces composants est d'autant plus important que l'îlot (ou la molécule) sont petits. L'addition d'un électron dans l'îlot modifie significativement son potentiel électrique [2]. Ces « effets à un électron » peuvent être utilisés pour contrôler le passage des porteurs et réaliser toutes sortes de dispositifs innovants, tels que des mémoires et des transistors à un électron. Les premières permettent de stocker une information binaire en injectant un unique électron dans un îlot, et les secondes d'effectuer toutes les opérations logiques avec un ou quelques électrons. Ces composants pourraient révolutionner la microélectronique d'ici quelques décennies.

A l'heure actuelle, la plupart des dispositifs à un électron ne fonctionnent qu'à basse température. Ils ne peuvent fonctionner à température ambiante que si la dimension des îlots est sensiblement inférieure à 10 nm. L'une des techniques qui permet de réaliser des îlots aussi petits est la synthèse de nanocristaux de semiconducteurs en solution colloïdale [3]. Le diamètre de ces nanocristaux est compris entre 2 et 15 nm environ. Les recherches sur leur utilisation comme éléments d'une électronique à un électron ont

¹ Abréviation de l'anglais *Dynamic Random Acces Memory*, mémoire dynamique à accès aléatoire.

² Abréviation de l'anglais *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*, transistor à effet de champ métal-oxyde-semiconducteur.

débuté assez récemment, et beaucoup de travail reste encore à faire. Il faudra notamment développer les techniques qui permettront de les manipuler pour les positionner entre des électrodes. Résultat encourageant, Klein *et al.* ont déjà réalisé un composant à un électron avec des nanocristaux, même si celui-ci n'est pas reproductible à grande échelle [4].

Dans ces conditions, il est important de comprendre la structure électronique et les propriétés de transport des nanocristaux de semiconducteurs, où le confinement quantique joue un rôle au moins aussi important que les effets à un électron. La spectroscopie tunnel s'est imposée comme un outil bien adapté à cet enjeu, avec les premiers résultats convaincants obtenus sur les nanocristaux d'InAs et de CdSe [5–8]. Elle est réalisée avec un microscope à effet tunnel (STM³) sur des nanocristaux dispersés sur un substrat conducteur. L'intérêt du STM est double : d'une part, utilisé en tant que microscope, il permet d'imager les échantillons, de repérer les nanocristaux et de contrôler leur diamètre. D'autre part, il permet de mesurer la caractéristique $I(V)$ d'un unique nanocristal placé entre la pointe STM et le substrat. La conductance différentielle $G(V) = dI(V)/dV$ contient de nombreux pics dont la position dépend à la fois de la structure électronique du nanocristal et des effets à un électron. U. Banin *et al.* par exemple ont mesuré les spectres de conductance de nanocristaux d'InAs [5]. Ils ont attribué les pics de conductance à polarisation positive aux électrons qui transitaient dans le nanocristal, et ceux à polarisation négative aux trous. Ils en ont notamment déduit la séparation entre les niveaux d'énergie au voisinage de la bande interdite du nanocristal. Néanmoins, leur interprétation est controversée, car elle repose sur des hypothèses dont la validité n'est pas assurée. *Notre objectif est de mener un calcul aussi complet que possible des propriétés de transport des nanocristaux de semiconducteurs, afin d'une part d'affiner l'interprétation des expériences de spectroscopie tunnel passées, et d'autre part de proposer des bases solides pour l'interprétation des expériences futures.*

Dans cet objectif, nous avons organisé le manuscrit de la façon suivante :

Au chapitre 1, nous présentons un bref historique des effets à un électron dans les nanostructures métalliques et semiconductrices, et nous rappelons les motivations de ce travail. Nous introduisons ensuite un modèle pour la *structure double jonction tunnel*, qui décrit le transport dans un nanocristal placé entre une pointe STM et un substrat conducteur. L'objectif est de donner au lecteur le minimum d'éléments nécessaires pour comprendre l'interprétation qu'ont donné de leurs expériences de spectroscopie tunnel les auteurs des références [5, 6, 8]. Aussi certaines discussions sont-elles incomplètes, voir simplificatrices. Elles seront complétées au chapitre 4.

Au chapitre 2, nous présentons les expériences de spectroscopie tunnel menées sur des nanocristaux d'InAs et de CdSe [5, 6, 8]. Nous donnons l'interprétation des ces expériences telle qu'elle a été proposée par leurs auteurs.

Au chapitre 3, nous calculons la structure électronique des nanocristaux avec un modèle de liaisons fortes, afin de valider l'interprétation des expériences de spectroscopie tunnel du chapitre 2. Nous avons dû pour cela améliorer la qualité des modèles de liaisons fortes existants et développer une méthode numérique qui permette de calculer les niveaux d'énergie de nanocristaux de grands diamètres. Cette démarche a été validée sur des nanocristaux de silicium, sur lesquels nous avons mené une étude très complète (avant

³Abreviation de l'anglais *Scanning Tunneling Microscope*, microscope à effet tunnel.

même que ne soient publiées les références [5, 6, 8]). C'est pourquoi une grande partie du chapitre leur est consacrée, avant d'aborder le cas des nanocristaux d'InAs et de CdSe. Dans le cas d'InAs, la position des « niveaux de bandes de valence » des nanocristaux est incompatible avec l'interprétation des expériences de spectroscopie tunnel proposée au chapitre 2.

Pour résoudre ce problème, nous poursuivons au chapitre 4 la discussion des propriétés de la structure double jonction tunnel commencée au chapitre 1. Nous démontrons qu'il y a coexistence d'un courant tunnel d'électrons et de trous dans l'îlot à polarisation positive ou négative suffisamment élevée. Dans ces conditions, les spectres de conductance ne peuvent plus être interprétés en termes d'électrons ou de trous seuls, comme l'avaient fait U. Banin *et al.* pour les nanocristaux d'InAs [5]. Nous calculons ensuite la caractéristique $I(V)$ des nanocristaux d'InAs et de CdSe à partir de la structure électronique calculée au chapitre 3. Nous donnons la première interprétation complète des expériences de spectroscopie tunnel de la référence [5].

Les interactions électroniques sont décrites dans le modèle du chapitre 1 par les capacités nanocristal/substrat C_1 et nanocristal/pointe C_2 . Au chapitre 4, nous avons ajusté ces capacités pour reproduire certains éléments de la caractéristique $I(V)$ des nanocristaux (pas ceux dont nous voulions rediscuter l'interprétation!). Nous montrons au chapitre 5 comment définir et calculer les capacités C_1 et C_2 à partir des fonctions d'onde du nanocristal. Nous précisons à cette occasion les conditions de validité du modèle capacitif. Nous développons également un modèle simple qui permet d'estimer rapidement l'énergie d'interaction $U = e^2/(C_1 + C_2)$ entre deux électrons à l'intérieur du nanocristal.

Enfin, au chapitre 6, nous allons au delà du modèle capacitif et nous développons un modèle « auto-cohérent » qui tient compte de la réponse des électrons et des trous au champ électrique imposé par la pointe. Avec ce modèle, nous sommes capables de calculer la position des pics de conductance sans aucun paramètre ajustable, à partir de la géométrie de la structure double jonction tunnel. Ce modèle valide les conclusions du chapitre 4.

Bibliographie

- [1] *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2000 Update, « Best Case Opportunity Scenario ».
- [2] *Single Charge Tunneling : Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*, édité par H. Grabert et M. H. Devoret (Plenum Press, New York, 1992).
- [3] C. B. Murray, D. J. Norris et M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [4] D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos et P. L. McEuen, *Nature* **389**, 699 (1997).
- [5] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz et O. Millo, *Nature* **400**, 542 (1999).
- [6] D. Katz, O. Millo, S.-H. Kan et U. Banin, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 117 (2001).
- [7] B. Alpers, I. Rubinstein, G. Hodes, D. Porath et O. Millo, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1751 (1999).
- [8] E. P. A. M. Bakkers et D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. B* **62**, R7743 (2000).

Chapitre 1

Introduction aux effets à un électron dans les nanostructures

Dans ce premier chapitre, nous introduisons le lecteur aux effets à un électron dans les nanostructures métalliques et semiconductrices. Nous présentons au paragraphe 1.1 un exemple expérimental simple, un rapide historique et les motivations de ce travail. Nous développons au paragraphe 1.2 un modèle pour la « structure double jonction tunnel », qui décrit les expériences de spectroscopie tunnel discutées au chapitre 2. Nous introduisons la notion d'énergie de transition qui permet de calculer la position de toutes les structures dans la caractéristique courant-tension d'un dispositif à un électron. Au paragraphe 1.3 nous calculons le courant dans la structure double jonction tunnel dans deux cas particuliers qui serviront à interpréter les expériences du chapitre 2 (spectre d'excitation et spectre d'addition). Nous nous contenterons de donner le minimum d'éléments nécessaires à la compréhension des ces expériences, aussi certaines discussions sont-elles simplifiées. Elles seront complétées au chapitre 4. Enfin, au paragraphe 1.4, nous étendons le modèle au « transistor à un électron » et étudions l'effet d'une grille sur la structure double jonction tunnel.

1.1 Introduction

1.1.1 Exemple

Considérons un îlot métallique ou semiconducteur faiblement couplé à deux électrodes E1 et E2 par deux jonctions tunnel J1 et J2 (structure double jonction tunnel [1], Fig. 1.1). Ces jonctions sont par exemple formées par un diélectrique (ou un vide) séparant l'îlot des électrodes et que les électrons peuvent traverser par effet tunnel [2]. Du point de vue électrostatique, les jonctions J1 et J2 se comportent comme des capacités C_1 et C_2 .

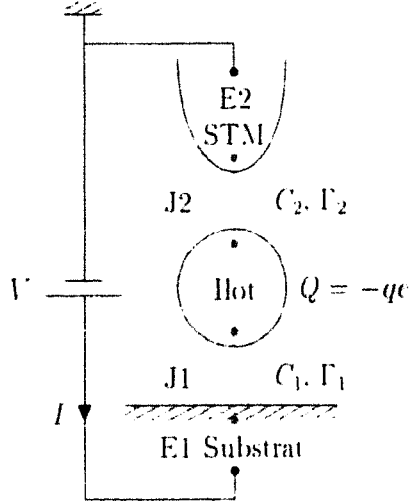


FIG. 1.1. Structure double jonction tunnel. Un îlot métallique ou semiconducteur est couplé à deux électrodes E1 (ex. : substrat métallique) et E2 (ex. : pointe STM) par deux jonctions tunnel J1 et J2. Celles-ci (représentées par le symbole gris) sont caractérisées par leur capacité C_α ($\alpha = 1, 2$) et leur constante de couplage tunnel Γ_α (voir paragraphe 1.2.1). Un générateur maintient une différence de potentiel V entre les électrodes. La charge $Q = -qe$ de l'îlot est quantifiée² (q entier).

Alors que la charge portée par les électrodes peut varier continuellement¹, la charge $Q = -qe$ portée par l'îlot est quantifiée² (q entier, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C). q varie d'une unité chaque fois qu'un électron transite par effet tunnel entre l'îlot et une électrode.

La quantification de Q entraîne l'apparition d'un certain nombre d'effets à un électron dans la caractéristique $I(V)$ de la structure double jonction tunnel, dont le fonctionnement sera détaillé aux paragraphes 1.2 et 1.3. Nous nous contenterons ici de présenter un exemple expérimental qui met en évidence ces effets à un électron. Wilkins *et al.* [3] ont mesuré avec la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM³) la caractéristique $I(V)$ d'un îlot d'indium (diamètre 30 nm) déposé sur une surface d'aluminium oxydée (Fig. 1.2). La jonction J1 est formée par l'oxyde et la jonction J2 par le vide entre la pointe STM et l'îlot. La caractéristique $I(V)$ n'est pas linéaire et prend la forme d'un escalier appelé *escalier de Coulomb*. Le courant reste notamment nul dans une « zone sans courant » (ZSC) autour de $V = 0$ V. Quelques idées simples permettent de comprendre l'allure de cette caractéristique $I(V)$. L'îlot forme une capacité totale $C = C_1 + C_2$ avec les électrodes. Ajouter ou retirer un électron à l'îlot coûte donc une énergie caractéristique $E_c = e^2/(2C)$, que doit fournir le générateur pour qu'un courant puisse circuler dans le dispositif. Par conséquent, le transfert des électrons est bloqué à polarisation V faible dans une zone sans courant dont la largeur est proportionnelle à E_c (*blocage de Coulomb* du courant). À polarisation négative, les électrons transitent du substrat vers l'îlot, et de l'îlot vers la pointe. Le premier processus est beaucoup plus rapide que le second, parce que le couplage tunnel est plus important avec le substrat qu'avec la pointe. Les électrons s'accumulent donc dans l'îlot, qui se charge négativement⁴. Le courant est limité par le nombre maximal d'élec-

¹On peut transférer continuellement la charge entre les électrodes et d'autres parties du système (générateur...) en déplaçant le gaz d'électrons par rapport aux ions.

²La charge $Q = -qe$ portée par l'îlot est quantifiée si le couplage tunnel est suffisamment faible (voir paragraphe 1.2.2).

³Abréviation de l'anglais *Scanning Tunneling Microscope*, microscope à effet tunnel.

⁴Nous avons supposé pour faire ce raisonnement simple que l'îlot était vide ($Q = 0$) à polarisation nulle, ce qui n'est pas nécessairement le cas à cause des transferts de charge entre les différents matériaux [1, 4]. Le raisonnement reste valable si $Q = Q_0$ à polarisation nulle. L'îlot se « charge négativement » signifie

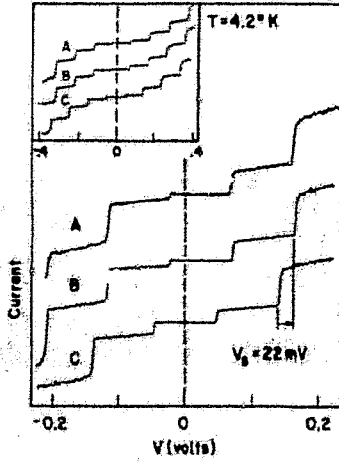


FIG. 1.2: Caractéristiques $I(V)$ d'un îlot d'indium (diamètre 30 nm) déposé sur une surface d'aluminium oxydée. (A) Caractéristique $I(V)$ mesurée avec une pointe STM pour $|V| < 0.25$ V et $|V| < 0.4$ V (insert). (B) et (C) Caractéristiques $I(V)$ calculées. La ZSC et l'escalier de Coulomb sont bien visibles. D'après [3] : R. Wilkins, E. Ben-Jacob et R. C. Jaklevic, Phys. Rev. Lett. **63**, 801 (1989).

trons que peut accueillir l'îlot, car les électrons doivent attendre qu'une place se libère dans l'îlot pour pouvoir transiter du substrat dans celui-ci. Une marche apparaît donc dans la caractéristique $I(V)$ chaque fois que la polarisation est suffisante pour injecter un électron supplémentaire dans l'îlot. L'écart entre les marches est lui aussi proportionnel à $E_c = e^2/(2C)$. À polarisation positive, les électrons transitent de la pointe vers l'îlot, et de l'îlot vers le substrat. Cette fois, l'îlot se charge positivement, pour les mêmes raisons que précédemment. Le courant est maintenant limité par le nombre maximal d'électrons qu'il est possible de soustraire à l'îlot, chaque marche correspondant au retrait d'un électron supplémentaire.

Ces effets à un électron ne sont observables que si $E_c \gtrsim kT$, (T est la température et $k = 8.6 \times 10^{-2}$ meV/K). À $T = 300$ K, $E_c \gtrsim kT$ implique $C \lesssim 3$ aF⁵. $C = C_1 + C_2$ est d'autant plus faible que l'îlot est petit. En supposant que l'îlot et les électrodes sont séparées par un vide d'épaisseur $d = 5$ Å et $C \sim 2\epsilon_0 S/d$, la surface S des jonctions doit être inférieure à $(9 \text{ nm})^2$. Par conséquent, les effets à un électron ne peuvent être observés à température ambiante que dans des *nanosstructures* dont les dimensions caractéristiques sont sensiblement inférieures à 10 nm.

1.1.2 Historique

Des métaux...

Les effets à un électron ont d'abord été observés dans des films métalliques très fins dès les années 1950 [5–7]. Ces films forment naturellement des réseaux de petits îlots entre lesquels les électrons peuvent transiter par effet tunnel. Leur conductance est activée thermiquement car les électrons doivent gagner l'énergie $E_c = e^2/(2C)$ pour transiter dans un îlot de capacité C . De nombreuses études ont ensuite été menées sur des îlots métalliques enfermés dans une matrice isolante sur laquelle on vient prendre des contacts [8–11]. En 1968, Giaever et Zeller [8] mesurent le courant au travers d'un film d'îlots d'étain oxydés déposés entre deux électrodes d'aluminium. La conductance du film diminue rapidement

alors que $Q < Q_0$ et l'îlot se « charge positivement » que $Q > Q_0$.

⁵ 1 aF (attofarhad) = 10^{-18} F.

pour $|V| \lesssim 1$ mV, ce qui fut interprété comme une manifestation du blocage de Coulomb. Lambe et *al.* [9] mesurent peu après la capacité différentielle $C(V)$ sur des structures similaires. Ils observent des oscillations du $C(V)$ attribuées à l'addition d'électrons un par un aux îlots. Kulik et Shekhter [12] proposent en 1973 une première description rigoureuse des effets à un électron et établissent une équation cinétique pour le courant. Averin et Likharev [13] (qui introduisent le *modèle orthodoxe* en 1985) et Ben Jacob *et al.* [14] développent cette idée. Le modèle orthodoxe prévoit notamment l'existence de l'escalier de Coulomb, observé en 1987 par Kuz'min et Likharev [10], puis par Barner et Ruggiero [11] sur des films d'îlots d'aluminium. Les effets à un électron sont toutefois difficiles à mesurer sur ces films métalliques car le courant traverse en général plusieurs îlots de tailles différentes. L'utilisation du STM permet de résoudre ce problème et d'observer l'escalier de Coulomb sur des îlots métalliques isolés (voir Fig. 1.2) [3, 15]. En outre, le développement des techniques de lithographie à la fin des années 1980 a rendu possible la fabrication de dispositifs à un électron de plus en plus compliqués, tels que le *transistor à un électron* (SET⁶) [16]. Dans un SET, une troisième électrode de grille permet de contrôler le courant I qui circule entre les électrodes E1 et E2 [1]. La conductance du SET oscille périodiquement avec la tension de grille V_g (voir paragraphe 1.4 et figure 1.3). Entre deux oscillations successives, la charge portée par l'îlot a varié d'un électron seulement. Le SET permet donc en principe de réaliser une « électronique à un électron », où quelques électrons suffisent pour effectuer une opération logique. D'autres dispositifs, plus complexes, tels que l'*écluse*⁷ [17] et la *pompe à un électron* [18] permettent de transférer les électrons un par un dans le circuit en agissant de façon coordonnée sur un ensemble de grilles. Les références [1, 19–21] détaillent de nombreux résultats expérimentaux et constituent une excellente introduction aux effets à un électron dans les nanostructures.

...aux semiconducteurs

L'étude des effets à un électron dans les semiconducteurs débuta à la fin des années 1980 avec les progrès réalisés sur les systèmes de basse dimensionnalité, puits, fils, et enfin boîtes quantiques. Les niveaux électroniques d'un îlot⁸ semiconducteur sont nettement séparés au voisinage de la bande interdite par le confinement quantique et forment un spectre discret (alors que ceux d'un îlot métallique forment en général un quasi-continuum au voisinage du niveau de Fermi - voir paragraphe 1.2) [22–24]. Les effets du confinement jouent donc un rôle aussi important que les effets à un électron sur les propriétés de transport des nanostructures de semiconducteurs. Les premières observations ont été effectuées sur des fils ou des boîtes quantiques réalisées en confinant latéralement un gaz d'électrons bidimensionnel à l'aide d'électrodes de grilles [25–28]. Ce gaz d'électrons bidimensionnel se forme par exemple dans le canal d'un transistor MOSFET ou dans une hétérostructure de semiconducteurs [29]. Les électrons sont confinés dans la direction « verticale » par les matériaux et le potentiel de la grille « principale », et dans le plan « horizontal » par le potentiel des grilles « latérales ». Scott-Thomas *et al.* [25] ont ainsi mesuré en 1989 le courant au travers d'un fil défini de cette façon dans le canal d'un MOS-

⁶Abbréviation de l'anglais *Single Electron Transistor*, transistor à un électron.

⁷*Single electron turnstile* en anglais.

⁸Nous utiliserons indifféremment les termes « îlot » ou « boîte quantique ».

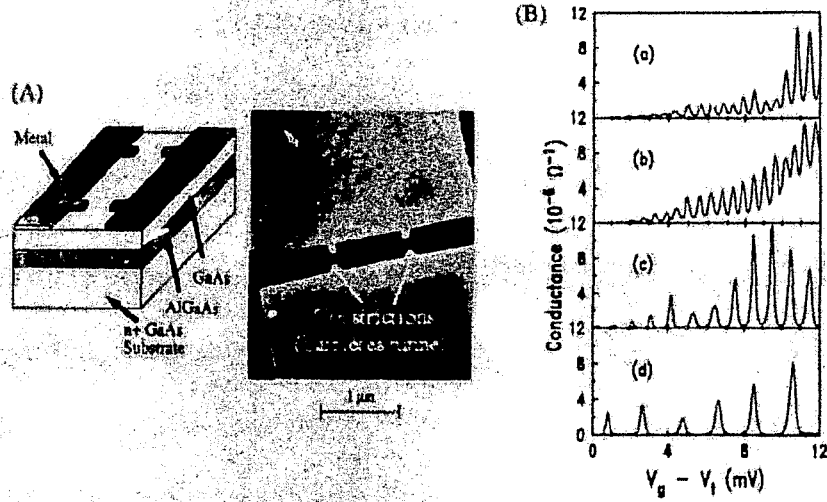


FIG. 1.3: Transistor à un électron de U. Meirav *et al.* (A) Un gaz d'électrons bidimensionnel se forme à l'interface AlGaAs/GaAs supérieure. Sa densité est contrôlée par le potentiel V_g appliqué au substrat GaAs dopé n^+ , qui sert de grille principale. Deux motifs métalliques délimitent les électrodes E1, E2 et l'îlot dans ce gaz d'électrons. (B) Conductance $G(V_g) = [\partial I / \partial V](V_g, V = 0)$ pour quatre échantillons (a)-(d) différents à $T = 50$ mK. Chaque pic coïncide avec l'addition d'un électron supplémentaire dans l'îlot (voir paragraphe 1.4). La séparation entre les constriction est $L = 1 \mu\text{m}$ pour les échantillons (a) et (b); elle est inférieure pour les échantillons (c) et (d). D'après [26] : U. Meirav, M. A. Kastner et S. J. Wind, Phys. Rev. Lett. **65**, 771 (1990).

FET silicium. La conductance du fil oscille avec la tension de grille du MOSFET. Ces oscillations ont été attribuées aux effets à un électron dans les boîtes quantiques « accidentelles » formées le long du fil par des impuretés [30, 31]. Meirav *et al.* [26] ont ensuite réalisé la première observation convaincante sur une boîte quantique intentionnelle formée dans une hétérostructure AlGaAs/GaAs (Fig. 1.3). Nous décrivons brièvement ce résultat, qui sera détaillé au paragraphe 1.4. Un gaz d'électrons bidimensionnel se forme à l'interface AlGaAs/GaAs supérieure de la figure 1.3A. Sa densité est contrôlée par le potentiel V_g appliqué au substrat GaAs dopé n^+ qui sert de grille principale. Deux motifs métalliques (grilles latérales) convenablement polarisés délimitent les électrodes E1, E2 et l'îlot dans ce gaz (les électrons désertent la zone située sous ces motifs). La conductance $G(V_g) = [\partial I / \partial V](V_g, V = 0)$ présente les oscillations caractéristiques du transistor à un électron (Fig. 1.3B). De nombreuses autres expériences ont été réalisées sur des structures similaires [27, 28]. En multipliant le nombre de grilles latérales, on peut venir moduler « *in situ* » la géométrie de l'îlot et la hauteur des barrières, et réaliser toutes sortes de dispositifs inédits dans les métaux [28]. Les effets à un électron ont également été observés dans des structures verticales obtenues en gravant un pilier dans un puits quantique [32–34], et plus récemment dans des nanocristaux de semiconducteurs synthétisés en solution colloïdale [35–39]. Ces nanocristaux (diamètre 2 à 15 nm environ [40, 41]), sont beaucoup plus petits que les structures précédentes, dont les dimensions sont notamment limitées par la résolution de la lithographie des grilles ou des piliers. Le chapitre 2 leur sera consacré. De très nombreux résultats ont été publiés sur les semiconducteurs, et il n'est pas possible

ici d'en faire la liste exhaustive. La référence [42] présente quelques unes des expériences « pionnières ». Du point de vue théorique, le modèle orthodoxe a été étendu aux semi-conducteurs par Averin *et al.* [43] et Beenakker [44]. Meir *et al.* [45] et Groshev *et al.* [46] ont proposé un traitement basé sur les fonctions de Green hors-équilibre.

1.1.3 Applications

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, la dimension des transistors MOSFET, composants élémentaires des circuits intégrés, ne cesse de diminuer. L'augmentation des densités d'intégration permet en effet d'accroître les performances et de diminuer le coût moyen par transistor des mémoires et des processeurs. La longueur de grille des transistors MOSFET des mémoires DRAM (0.13 à 0.18 μm aujourd'hui selon les technologies) pourrait atteindre 30 nm vers 2015, d'après le meilleur scénario proposé par l'ITRS [47]. A cette échelle, le fonctionnement du transistor MOSFET pose de nombreux problèmes physiques (effet tunnel au travers des oxydes de grille, ionisation par impact, fluctuation du nombre d'impuretés dans le canal), dont certains sont encore sans solution. Il n'est donc pas sûr que la miniaturisation du transistor MOSFET puisse se poursuivre encore bien longtemps.

Dans ces conditions, le développement d'une véritable électronique à un électron, proposé par exemple par Tucker en 1992 [48], constitue une alternative possible au transistor MOSFET, qui permettrait d'accroître encore la densité d'intégration. Chaque information binaire serait stockée en injectant un unique électron dans l'îlot d'une « mémoire à un électron ». Les transistors à un électron permettraient d'adresser ces mémoires et de réaliser toutes les fonctions logiques avec un ou quelques électrons. Les dimensions caractéristiques de ces composants doivent être sensiblement inférieures à 10 nm pour qu'ils puissent fonctionner à température ambiante (voir paragraphe 1.1.1). Deux approches opposées ont été envisagées pour parvenir à ce résultat. La première consiste à réaliser directement ces composants sur un substrat semiconducteur avec les méthodes traditionnelles de l'industrie microélectronique (lithographie, ...). De nombreux travaux ont ainsi été réalisés sur le silicium, pour assurer la compatibilité avec les technologies existantes. Les références [49-52] pour les mémoires et [53-58] pour les transistors à un électron silicium témoignent de la diversité des solutions proposées. Certaines d'entre elles [49, 51, 52, 54-56, 58] fonctionnent à température ambiante. La faisabilité de fonctions logiques élémentaires a été démontrée à $T = 40$ K [59, 60]. Néanmoins, ces composants sont encore mal maîtrisés et difficilement reproductibles. Leur avenir passe par le développement des outils de lithographie adaptés à la réalisation de composants à l'échelle nanométrique. La seconde approche consiste à partir de la molécule ou du nanocristal pour fabriquer ces composants. La synthèse colloïdale permet notamment d'obtenir facilement des nanocristaux de semiconducteurs de diamètre $d < 10$ nm [40, 41] qui pourraient servir d'éléments actifs (îlots) dans des composants à un électron. Il faut cependant encore développer les techniques qui permettront d'organiser ces nanocristaux sur un substrat solide et d'y accéder avec des électrodes. Klein *et al.* [39] ont toutefois déjà montré qu'il était possible de réaliser des transistors à un électron avec des nanocristaux de semiconducteurs, même si leurs composants ne sont pas reproductibles à grande échelle.

Dans ce contexte, la spectroscopie tunnel constitue sans doute l'un des outils les mieux

adaptés à la caractérisation des propriétés de transport et de la structure électronique des nanocristaux ou des molécules. Les premières expériences de spectroscopie tunnel convaincantes sur des nanocristaux de semiconducteurs ont été réalisées en 1999, et se sont multipliées depuis [35–38]. Elles seront présentées au chapitre 2. Le STM permet à la fois de repérer les nanocristaux dispersés sur un substrat conducteur et de mesurer leurs caractéristiques $I(V)$. La conductance différentielle $G(V) = dI(V)/dV$ présente de nombreux pics liés aux effets à un électron et aux effets du confinement. Néanmoins, l'interprétation de certains pics de conductance reste controversée. Notre objectif est de comprendre les propriétés de transport des nanocristaux de semiconducteurs afin d'une part d'affiner l'interprétation des expériences de spectroscopie tunnel précédentes et d'autre part d'évaluer le potentiel des nanocristaux pour l'électronique à un électron. Dans la mesure du possible, nous essaierons également de formuler des bases solides pour l'interprétation des expériences de spectroscopie futures. L'un des enjeux de ce travail sera notamment le développement d'outils de calcul de structure électronique suffisamment performants et précis pour permettre la comparaison détaillée entre la théorie et l'expérience. Ces outils seront présentés au chapitre 3.

Dans le paragraphe suivant, nous introduisons un modèle pour la structure double jonction tunnel, qui décrit notamment les expériences de spectroscopie tunnel. Nous étendons ce modèle au transistor à un électron au paragraphe 1.4.

1.2 La structure double jonction tunnel

La structure double jonction tunnel (Fig. 1.1) comprend un îlot (désormais supposé semiconducteur) couplé à deux électrodes métalliques E1 et E2 par deux jonctions tunnel J1 et J2. Dans ce paragraphe, nous présentons un modèle pour la structure double jonction tunnel, inspiré de la théorie orthodoxe des effets à un électron dans les semiconducteurs [1, 43, 44]. Nous introduisons la notion d'*énergie de transition* qui permet de calculer la position de toutes les structures dans la caractéristique $I(V)$. Au paragraphe 1.3, nous calculerons le courant dans deux cas particuliers qui serviront à interpréter les expériences de spectroscopie tunnel discutées au chapitre 2. Le calcul du courant dans un cas quelconque sera développé au chapitre 4.

1.2.1 Modèle

Structure électronique de l'îlot et des électrodes

Dans un semiconducteur massif, les électrons occupent à température nulle les bandes de valence. Celles-ci sont séparées des bandes de conduction, vides, par une bande interdite de largeur E_g . Les bandes de valence et de conduction du semiconducteur massif forment chacune un quasi-continuum d'états. Les niveaux électroniques d'un îlot sont progressivement séparés par le confinement quantique quand la taille de cet îlot diminue. Les effets du confinement sont plus importants près des bords de bandes⁹, où l'écart

⁹Dans un îlot pas trop petit, les niveaux confinés sont d'autant plus proches les uns des autres que la densité d'états est grande dans le matériau massif. Les effets du confinement sont donc plus importants

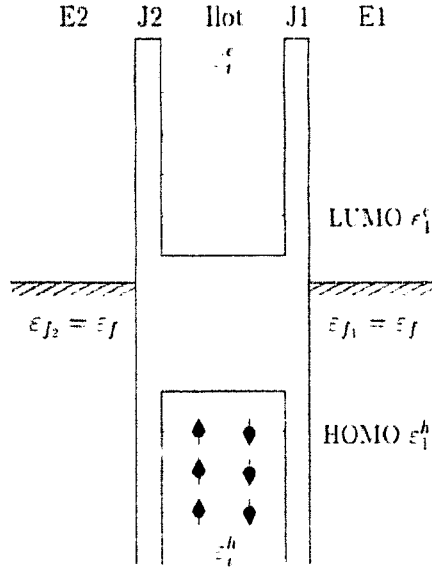


FIG. 1.4: Structure électronique de la double jonction tunnel à polarisation nulle. Les niveaux ε_i^h ($i = 1, 2, \dots$) occupés dans l'îlot isolé à $T \rightarrow 0$ K sont classés par énergies décroissantes à partir du HOMO ε_1^h . Les niveaux vides ε_i^l ($i = 1, 2, \dots$) sont classés par énergies croissantes à partir du LUMO ε_1^l . ε_F est le niveau de Fermi des électrodes à polarisation nulle.

entre niveaux successifs devient rapidement non négligeable [22–24]. La structure électronique d'un îlot semiconducteur ressemble donc au voisinage de la bande interdite à celle d'un *atome artificiel* avec des niveaux discrets très bien résolus par les expériences de spectroscopie [23, 61, 62].

Nous supposons que le couplage tunnel entre l'îlot et les électrodes est faible de sorte que les charges restent bien confinées dans l'îlot (voir paragraphe 1.2.2). Les niveaux¹⁰ ε_i^h ($i = 1, 2, \dots$) occupés dans l'îlot isolé à $T \rightarrow 0$ K (ou « niveaux de bandes de valence ») sont classés par énergies décroissantes à partir du HOMO¹¹ ε_1^h (Fig. 1.4). Les niveaux vides ε_i^l ($i = 1, 2, \dots$), ou « niveaux de bande de conduction », sont classés par énergies croissantes à partir du LUMO¹² ε_1^l . Le HOMO et le LUMO sont séparés par la bande interdite HOMO-LUMO $E_g^0 = \varepsilon_1^l - \varepsilon_1^h$. Celle-ci est supérieure à la bande interdite E_g du matériau massif à cause du confinement quantique.

Les niveaux ε_i^h et ε_i^l peuvent accueillir un électron chacun (le spin et les autres dégénérescences sont pris en compte en incluant deux fois ou plus chaque niveau dans l'ensemble $\{\varepsilon_i^h\}$ ou $\{\varepsilon_i^l\}$). L'îlot neutre peut être chargé négativement en ajoutant des électrons sur les niveaux vides ε_i^l . Il peut être chargé positivement en retirant des électrons aux niveaux occupés ε_i^h . Nous préférons alors dire que des trous ont été ajoutés sur ces niveaux. Nous introduisons donc les nombres d'occupation n_i des états ε_i^l pour les électrons, et ceux p_i des états ε_i^h pour les trous ($n_i, p_i \in \{0, 1\}$). p_i est nul lorsqu'un électron occupe un niveau

au voisinage des bords d'une bande, où la densité d'états s'annule dans le matériau massif, qu'à l'intérieur de cette bande. Dans les métaux massifs, les électrons occupent partiellement une ou plusieurs bandes à température nulle. Le niveau de Fermi du métal se situe donc à l'intérieur d'une bande, là où les niveaux confinés sont plus denses et moins espacés. Les effets du confinement ne sont donc réellement sensibles que dans des îlots métalliques très petits.

¹⁰ ε_i^h et ε_i^l désigneront aussi bien les niveaux eux-mêmes que leur énergie dans l'îlot isolé.

¹¹ Abréviation de l'anglais *Highest Occupied Molecular Orbital*, orbitale moléculaire occupée la plus élevée.

¹² Abréviation de l'anglais *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, orbitale moléculaire vide la plus basse.

ε_i^0 , et vaut un sinon. Par souci de généralité, nous supposons que l'îlot puisse contenir simultanément des électrons et des trous, même si nous n'aurons pas besoin de faire cette hypothèse avant le chapitre 4. L'état de charge de l'îlot est ainsi complètement caractérisé par les nombres d'occupation $\{n_i\}_n$ et $\{p_i\}_p$, où $n = \sum_i n_i$ est le nombre d'électrons, $p = \sum_i p_i$ le nombre de trous, et $q = n - p$ la charge réduite portée par l'îlot.

Les niveaux électroniques $\varepsilon_{k_1} - eV$ et ε_{k_2} des électrodes E1 et E2 forment deux quasi-continuum repérés par les indices k_1 et k_2 . Les électrodes E1 et E2 seront considérées comme des réservoirs de particules¹³ pour l'îlot caractérisés par leurs potentiels électrochimiques ou niveaux de Fermi respectifs $\varepsilon_{f_1} = \varepsilon_f - eV$ et $\varepsilon_{f_2} = \varepsilon_f$ (ε_f est le niveau de Fermi des électrodes à polarisation V nulle¹⁴). Nous définissons maintenant l'énergie électrostatique et l'énergie totale de l'îlot adaptées à cette description.

Energie électrostatique de l'îlot

En toute rigueur, les capacités C_1 et C_2 des jonctions J1 et J2 ne sont définies que pour des matériaux (îlot, électrodes) métalliques [1, 63]. La charge $Q = -qe$ portée par un îlot métallique est distribuée sur sa surface de sorte que le potentiel $V_i(q)$ dans l'îlot soit uniforme :

$$V_i(q) = \frac{-qe}{C_1 + C_2} + \frac{C_1}{C_1 + C_2} V \quad (1.1)$$

C_1 et C_2 dépendent de la géométrie de la structure double jonction tunnel. Le modèle capacitif reste valable même dans des îlots métalliques de dimensions nanométriques [1]. Nous discuterons sa validité dans des îlots semiconducteurs (où la constante diélectrique statique est finie, à l'inverse d'un métal idéal) aux chapitres 5 et 6. Nous montrerons que le modèle capacitif représente en général une bonne approximation des propriétés électrostatiques de l'îlot, moyennant une définition appropriée des capacités C_1 et C_2 .

L'énergie électrostatique $E_c(q, V)$ de l'îlot est égale au travail effectué par les forces électriques lorsque la charge $Q = -qe$ est transférée de l'électrode de référence (E2) dans l'îlot vide. Pour calculer $E_c(q, V)$, on considère une suite de transformations adiabatiques au cours desquelles on ajoute une charge infinitésimale $dQ' = -edq'$ à l'îlot jusqu'à constituer la charge totale $Q = -qe$ [63]. On somme les travaux $dW = -eV_i(q')dq'$ effectués par les forces électriques au cours de chaque transformation élémentaire :

$$E_c(q, V) = \int_{q'=0}^{q'=q} -eV_i(q')dq' = \frac{1}{2}Uq^2 - \eta eVq \quad (1.2)$$

où :

$$U = \frac{e^2}{C_1 + C_2} \text{ et } \eta = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \quad (1.3)$$

η représente la part du potentiel appliqué V qui chute au travers de la jonction J2 dans l'îlot vide. U est l'énergie d'addition. Elle décrit l'interaction des charges entre elles dans l'îlot, et l'interaction avec les charges de polarisation [63] dans les diélectriques et les électrodes.

¹³Nous supposons que l'impédance d'accès entre le générateur et les électrodes est négligeable. Pour une discussion du problème des impédances d'accès, voir le chapitre 2 de la référence [1].

¹⁴Ce modèle reste valable si les travaux de sortie des électrodes E1 et E2 sont différents (voir annexe A).

Energie totale de l'îlot

L'énergie totale $E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)$ de l'îlot est la somme des énergies des niveaux ε_i^h et ε_i^e occupés par un électron et de l'énergie électrostatique $E_c(q = n - p, V)$. En prenant l'îlot vide ($n = p = 0$) pour référence des énergies, elle s'écrit :

$$E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V) = \sum_i n_i \varepsilon_i^e - \sum_i p_i \varepsilon_i^h + E_c(q = n - p, V) \quad (1.4)$$

1.2.2 Energies de transition

Effet tunnel

Le couplage tunnel entre l'îlot et les électrodes est habituellement modélisé par un Hamiltonien de transfert [65, 66], que nous traitons au premier ordre en perturbations dépendantes du temps. Nous négligeons les termes d'ordre supérieur tels que l'effet tunnel concomitant¹⁵ ou « *co-tunneling* » [1, 67–69]. Par exemple, la probabilité par unité de temps qu'un électron transite entre le niveau ε_i^e de l'îlot et le niveau ε_{k_2} de l'électrode E2 s'écrit (règle d'or de Fermi [2]) :

$$\Gamma_{i,2}^e(k_2, \varepsilon_t) = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{i,2}^e(k_2)|^2 \delta(\varepsilon_{k_2} - \varepsilon_t) \quad (1.5)$$

ε_t est l'énergie de transition. $\varepsilon_t = E_f - E_i$ si l'électron pénètre dans l'îlot, et $\varepsilon_t = E_i - E_f$ s'il le quitte, où E_i et E_f sont les énergies totales initiales et finales de l'îlot (Eqn. 1.4). $T_{i,2}^e(k_2)$ est un élément de la matrice de transfert de la jonction J2. Il se calcule à partir des fonctions d'onde des niveaux ε_i^e et ε_{k_2} et du profil de la barrière tunnel [65, 66]. Il dépend implicitement de toutes les grandeurs qui déterminent ce profil, comme le potentiel appliqué V . La probabilité totale par unité de temps qu'un électron transite entre le niveau ε_i^e et l'électrode E2 s'écrit :

$$\Gamma_{i,2}^e(\varepsilon_t) = \sum_{k_2} \Gamma_{i,2}^e(k_2, \varepsilon_t) \quad (1.6)$$

Si $\Gamma_{i,2}^e(k_2) \equiv T_{i,2}^e(\varepsilon_{k_2})$ ne dépend que de l'énergie $\varepsilon_{k_2} = \varepsilon_t$,

$$\Gamma_{i,2}^e(\varepsilon_t) = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{i,2}^e(\varepsilon_t)|^2 n_2(\varepsilon_t) \quad (1.7)$$

$\Gamma_{i,2}^e(\varepsilon_t)$ est proportionnelle à la densité d'états $n_2(\varepsilon_t)$ dans l'électrode E2. $\Gamma_{i,1}^e(\varepsilon_t)$ est définie de la même façon¹⁶ pour la jonction J1. Lorsqu'un électron quitte le niveau ε_i^h , nous dirons qu'un trou transite sur ce niveau. $\Gamma_{i,1}^h(\varepsilon_t)$ et $\Gamma_{i,2}^h(\varepsilon_t)$ désignent ainsi les probabilités totales

¹⁵L'effet tunnel concomitant désigne par exemple un processus au cours duquel un électron pénètre dans l'îlot au travers de la jonction J1 tandis qu'un autre le quitte simultanément au travers de la jonction J2. Ce processus, qui laisse inchangée la charge portée par l'îlot, est décrit par une théorie de perturbations au second ordre. Voir à ce sujet les références [1, 67–69].

¹⁶Les niveaux ε_{k_1} de l'électrode E1 sont décalés de $-eV$ par le générateur :

$$\Gamma_{i,1}^h(k_1, \varepsilon_t) = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{i,1}^h(k_1)|^2 \delta(\varepsilon_{k_1} - eV - \varepsilon_t)$$

par unité de temps qu'un trou transite entre le niveau ε_i et l'électrode E1 ou E2. Dans l'immédiat, nous poserons $\Gamma_{i,1}^e = \Gamma_{i,1}^h = \Gamma_1$ et $\Gamma_{i,1}^e = \Gamma_{i,2}^h = \Gamma_2$. Nous supposons¹⁷ que :

$$h(\Gamma_1 + \Gamma_2) \ll \Delta\varepsilon \quad (1.8)$$

où $\Delta\varepsilon$ est l'écart moyen entre les niveaux ε_i^e ou ε_i^h au voisinage de la transition tunnel [43]. Dans ces conditions, le couplage tunnel est suffisamment faible pour que les charges restent bien confinées dans l'îlot et ne soient pas délocalisées dans les jonctions et les électrodes (auquel cas la charge portée par l'îlot n'est plus quantifiée).

Calcul des énergies de transition

Le calcul des énergies de transition permet d'interpréter toutes les structures de la caractéristique $I(V)$. Nous détaillons d'abord le calcul de l'énergie de transition pour un électron qui pénètre dans l'îlot sur le niveau ε_i^e , puis nous généraliserons à une transition quelconque. Nous supposons que l'îlot contient initialement n électrons et p trous, et que le niveau ε_i^e n'est pas encore occupé. Lorsqu'un électron transite sur ce niveau, l'énergie totale de l'îlot varie d'une quantité :

$$\varepsilon_t = E(\{n_j\}_{n+1}^{n_i=1}, \{p_j\}_p, V) - E(\{n_j\}_n^{n_i=0}, \{p_j\}_p, V) \quad (1.9)$$

$\{n_j\}_{n+1}^{n_i=1}$ est la configuration à $n+1$ électrons obtenue en ajoutant un électron au niveau ε_i^e vide dans la configuration initiale $\{n_j\}_n^{n_i=0}$. Avec l'expression 1.4 de l'énergie totale, l'énergie de transition $\varepsilon_t \equiv \varepsilon_i^e(q, q+1)$ ne dépend que du niveau ε_i^e et de la charge initiale $q = n - p$ de l'îlot :

$$\varepsilon_i^e(q, q+1) = \varepsilon_i^e - \eta eV + qU + \Sigma \quad (1.10a)$$

$$= \varepsilon_i^e - eV_i(q) + \Sigma \quad (1.10b)$$

où $\Sigma = U/2$. $\varepsilon_i^e(q, q+1)$ correspond à l'énergie du niveau qu'occupait l'électron dans l'électrode avant la transition. A $T \rightarrow 0$ K, la transition est donc possible depuis l'électrode E1 (resp. E2) si $\varepsilon_{f1} \geq \varepsilon_i^e(q, q+1)$ (resp. $\varepsilon_{f2} \geq \varepsilon_i^e(q, q+1)$), ce qu'illustre la figure 1.5. Sur cette figure, l'îlot contient deux électrons qui occupent le LUMO $\varepsilon_{1,2}^e$ supposé deux fois dégénéré. Les niveaux ε_i^e sont représentés dans le potentiel $V_i(q=2)$ de $x=0$ à l'énergie $\bar{\varepsilon}_i^e = \varepsilon_i^e - eV_i(2)$. Un troisième électron peut pénétrer dans l'îlot sur le niveau ε_3^e à l'énergie de transition $\varepsilon_3^e(2, 3)$. Celle-ci diffère de $\bar{\varepsilon}_3^e$ de la quantité $\Sigma = U/2$ (Eqn.

et si $T_{i,1}^e(k_1) \equiv T_{i,1}^e(\varepsilon_{k_1})$ ne dépend que de l'énergie $\varepsilon_{k_1} = \varepsilon_t + eV$:

$$\Gamma_{i,1}^e(\varepsilon_t) = \frac{2\pi}{h} |T_{i,1}^e(\varepsilon_t + eV)|^2 n_1(\varepsilon_t + eV)$$

où $n_1(\varepsilon_t + eV)$ est la densité d'états dans l'électrode E1.

¹⁷En pratique (i.e. au delà de l'approximation 1.5), les résonances dans la transmission de la structure double jonction tunnel ont une largeur finie $\sim h(\Gamma_1 + \Gamma_2)$ (formule de Breit-Wigner). La largeur de ces résonances doit être très inférieure à l'écart $\Delta\varepsilon$ entre niveaux pour qu'une description en termes de niveaux confinés bien définis soit possible. Nous supposons de plus que $h(\Gamma_1 + \Gamma_2) \ll kT$, de sorte que la largeur des structures dans la caractéristique $I(V)$ soit dominée par les effets thermiques et non par la largeur de la résonance que néglige l'équation 1.5.

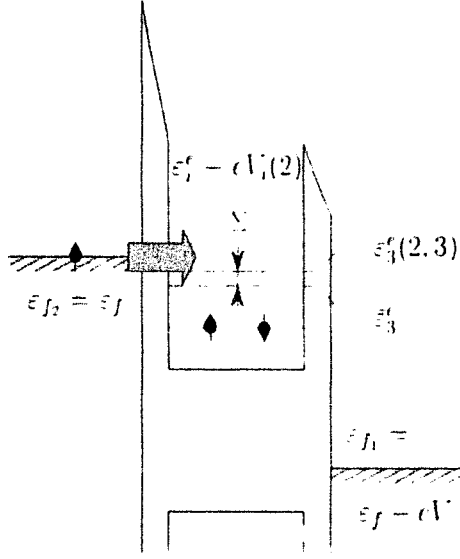


FIG. 1.5: L'îlot contient deux électrons qui occupent le LUMO deux fois dégénéré. Les niveaux ε_i^e sont représentés dans le potentiel $V_i(q = 2)$ de l'îlot à l'énergie $\varepsilon_i^e = \varepsilon_i^e - eV_i(2)$. Un troisième électron peut pénétrer dans l'îlot sur le niveau ε_3^e à l'énergie de transition $\varepsilon_3^e(2,3)$. Celle-ci diffère de ε_3^e de la self-énergie $\Sigma = U/2$. Cette transition est donc possible depuis l'électrode E2.

1.10b). Cette transition est donc possible depuis l'électrode E2, mais pas depuis l'électrode E1. Nous pouvons interpréter séparément les différents termes qui constituent $\varepsilon_i^e(q, q+1)$ (Eqs. 1.10). ε_i^e représente l'énergie d'un électron confiné dans l'îlot isolé. $W = -\eta eV$ représente le travail fourni par le générateur pour injecter un électron dans l'îlot depuis l'électrode E2. Il faut ensuite ajouter l'énergie d'interaction $E_{int}(q) = qU = (n - p)U$ de cet électron avec les n électrons et p trous déjà présents dans l'îlot, et avec leurs charges de polarisation dans les électrodes et les diélectriques. Le potentiel $V_i(q)$ rend compte de ces deux derniers termes : $W + E_{int}(q) = -eV_i(q)$. Enfin, il faut ajouter la *self-énergie* Σ qui décrit l'interaction de l'électron injecté avec ses *propres* charges de polarisation dans les électrodes et les diélectriques¹⁸ (voir chapitre 5) [22.64].

$\varepsilon_i^e(q, q+1)$ est l'énergie à laquelle un électron peut pénétrer dans l'îlot portant la charge q sur le niveau ε_i^e . C'est réciproquement l'énergie à laquelle un électron peut quitter ce niveau depuis l'îlot portant la charge $q+1$. Avec cette notation, la transition de la gauche vers la droite ($q \rightarrow q+1$) est donc possible si ε_{f_1} ou ε_{f_2} est supérieur à $\varepsilon_i^e(q, q+1)$, et celle de la droite vers la gauche ($q+1 \rightarrow q$) si ε_{f_1} ou ε_{f_2} est inférieur à $\varepsilon_i^e(q, q+1)$. Le problème est symétrique pour les trous (Fig. 1.6). Un trou peut transiter sur le niveau ε_i^h dans l'îlot portant la charge q à l'énergie de transition $\varepsilon_i^h(q-1, q)$, que nous écrivons sous la forme :

$$\varepsilon_i^h(q-1, q) = \varepsilon_i^h - \eta eV + qU - \Sigma \quad (1.11)$$

Cette expression fait apparaître la self-énergie Σ du trou qui décrit l'interaction de celui-ci avec ses propres charges de polarisation. Comme précédemment, la transition de la gauche vers la droite ($q-1 \rightarrow q$) est possible si ε_{f_1} ou ε_{f_2} est supérieur à $\varepsilon_i^h(q-1, q)$, et celle de la droite vers la gauche ($q \rightarrow q-1$) si ε_{f_1} ou ε_{f_2} est inférieur à $\varepsilon_i^h(q-1, q)$.

¹⁸Dans les semiconducteurs, la self-énergie Σ n'est pas égale à $U/2$ comme le prévoit le modèle capacitif. Nous introduirons au chapitre 5 une définition et un traitement plus rigoureux de la self-énergie dans les semiconducteurs.

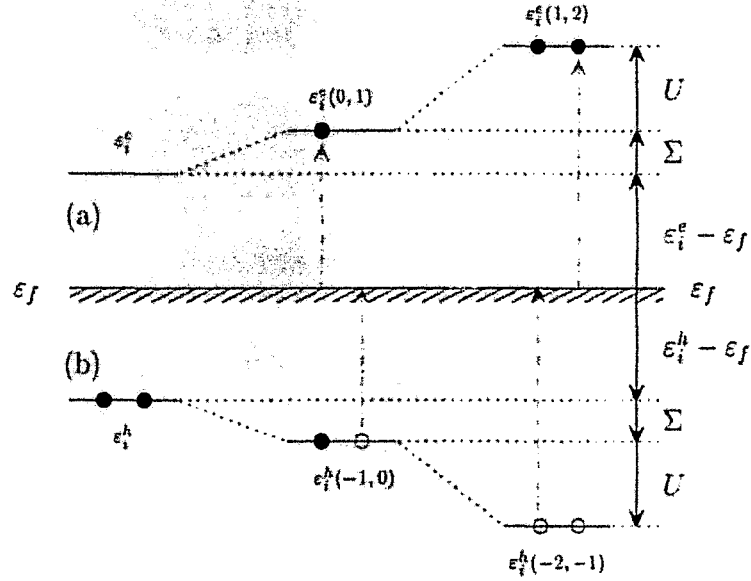


FIG. 1.6: Position des niveaux de transition à polarisation nulle. (a) Pour injecter un premier électron du niveau de Fermi ε_f dans l'îlot vide, il faut fournir (outre la différence $\varepsilon_i^e - \varepsilon_f$) la self-énergie Σ qui décrit l'interaction de cet électron avec ses charges de polarisation (énergie de transition $\varepsilon_i^e(0,1)$). Pour injecter un second électron, il faut en plus fournir l'énergie d'interaction U entre les deux électrons dans l'îlot (énergie de transition $\varepsilon_i^e(1,2)$). (b) La situation est symétrique pour les trous. Pour injecter un premier trou dans l'îlot vide (i.e. enlever un électron sur un niveau ε_i^h), il faut notamment fournir la self-énergie Σ qui décrit l'interaction de ce trou avec ses charges de polarisation (énergie de transition $\varepsilon_i^h(-1,0)$). Ensuite, il faut en plus fournir l'énergie d'interaction U entre les trous pour injecter un second trou (énergie de transition $\varepsilon_i^h(-2,-1)$).

Bande interdite de quasiparticules

A $T \rightarrow 0$ K, l'îlot reste vide à polarisation nulle si ni les électrons ($\varepsilon_f < \varepsilon_i^e(0,1)$) ni les trous ($\varepsilon_f > \varepsilon_i^h(-1,0)$) ne peuvent pénétrer dans l'îlot (voir Fig. 1.6), soit si :

$$\varepsilon_i^h - \Sigma < \varepsilon_f < \varepsilon_i^e + \Sigma \quad (1.12)$$

Nous voyons que ε_f est dans la bande interdite de quasiparticules de l'îlot. Sa largeur $E_g^{qp} = \varepsilon_i^e - \varepsilon_i^h + 2\Sigma = E_g^0 + 2\Sigma$ est égale à la différence entre l'énergie nécessaire pour injecter un électron du niveau de Fermi ε_f dans l'îlot et celle nécessaire pour injecter un trou. Elle diffère de la bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 par la correction de self-énergie 2Σ qui rend compte de l'interaction de l'électron ou du trou injecté avec ses propres charges de polarisation. Dans le paragraphe suivant, nous discutons l'allure de la caractéristique $I(V)$ dans deux cas particuliers.

1.3 Discussion qualitative de la caractéristique $I(V)$

Le calcul complet de la caractéristique $I(V)$ de la structure double jonction tunnel sera présenté au chapitre 4. Dans ce paragraphe, nous discutons qualitativement deux cas limites qui serviront à interpréter les expériences de spectroscopie tunnel du chapitre 2. Ces expériences sont menées avec une pointe STM (E2) sur des nanocristaux de semiconducteurs (îlots) déposés sur un substrat d'or ou de graphite (E1) [35–38]. Les nanocristaux sont vides à polarisation nulle. Par conséquent, le niveau de Fermi ε_f est dans la bande interdite de quasiparticules (Eqn. 1.12). En général, la pointe STM est reculée¹⁹ de sorte que $C_2 \ll C_1$. Dans ces conditions, le potentiel appliqué V chute presque entièrement entre la pointe STM et l'îlot ($\eta \rightarrow 1$). ε_{f_1} est donc bloqué dans la bande interdite de quasiparticules²⁰, tandis que ε_{f_2} balaye les niveaux de l'îlot lorsque la tension V varie. Les électrons (resp. les trous) transitent de l'électrode E2 (pointe STM) dans l'îlot pour $V > 0$ (resp. $V < 0$). Nous calculons l'allure générale des caractéristiques $I(V)$ dans les cas limites $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$ et $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$.

1.3.1 Spectre d'excitation

Si $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$, un électron (ou un trou) injecté dans l'îlot par l'électrode E2 quitte rapidement celui-ci au travers de la jonction J1. L'îlot est donc déjà vide lorsque l'électron (ou le trou) suivant transite depuis l'électrode E2 (Fig. 1.7a). Le courant, limité par la jonction J2, vaut pour $V > 0$:

$$I = n_e e \Gamma_2 \quad (1.13)$$

où n_e est le nombre de niveaux ε_i^e qui peuvent accueillir un électron qui transite de l'électrode E2 dans l'îlot vide, c'est à dire le nombre d'énergies de transition $\varepsilon_i^e(0,1) = \varepsilon_i^e - \eta e V + \Sigma$ inférieures au niveau de Fermi $\varepsilon_{f_2} = \varepsilon_f$ de l'électrode E2. Une marche apparaît donc dans la caractéristique $I(V)$ chaque fois que :

$$\varepsilon_{f_2} \geq \varepsilon_i^e(0,1) \implies e V = \frac{1}{\eta} (\varepsilon_i^e + \Sigma - \varepsilon_f), \quad i = 1, 2, \dots \quad (1.14)$$

Pour $V < 0$ une marche apparaît de même dans la caractéristique $I(V)$ chaque fois que :

$$\varepsilon_{f_2} \leq \varepsilon_i^h(-1,0) \implies e V = \frac{1}{\eta} (\varepsilon_i^h - \Sigma - \varepsilon_f), \quad i = 1, 2, \dots \quad (1.15)$$

L'allure générale de la caractéristique $I(V)$ est représentée sur la figure 1.7b pour un îlot modèle : les niveaux ε_i^e et ε_i^h sont tous deux fois dégénérés. La hauteur des marches vaut donc $2e\Gamma_2$. La largeur de la ZSC $\Delta V = E_g^{qp}/(e\eta)$ est proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules de l'îlot $E_g^{qp} = E_g^0 + 2\Sigma$. Au delà de la ZSC, l'écart entre marches est proportionnel à l'écart entre niveaux d'énergie ε_i^e ($V > 0$) ou ε_i^h ($V < 0$) ; c'est pourquoi nous parlerons de *spectre d'excitation*.

¹⁹La capacité pointe-nanocristal C_2 diminue lorsque la pointe recule, tandis que la capacité nanocristal-substrat C_1 reste à peu près constante (voir chapitre 5).

²⁰Bien sûr, ceci est faux à polarisation V suffisamment élevée (voir chapitre 4). Il s'agit de l'hypothèse faite par les auteurs des références [35] et [38], à laquelle nous nous limiterons pour le moment.

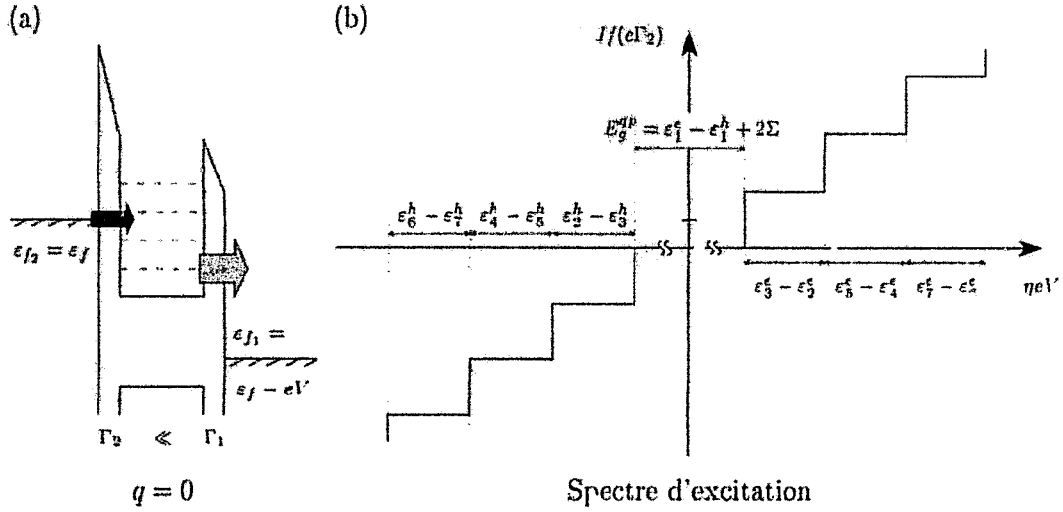


FIG. 1.7: Spectre d'excitation lorsque $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$. (a) Un électron (ou un trou) injecté dans l'îlot par l'électrode E2 quitte rapidement celui-ci au travers de la jonction J1. L'îlot est donc déjà vide lorsque l'électron (ou le trou) suivant transite depuis l'électrode E2. (b) Caractéristique $I(V)$ pour des niveaux ε_i^e et ε_i^h tous deux fois dégénérés. La largeur de la ZSC est proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules de l'îlot $E_g^{qp} = E_g^0 + 2\Sigma$; au delà de la ZSC, l'écart entre marches est proportionnel à l'écart entre niveaux d'énergie ε_i^e ($V > 0$) ou ε_i^h ($V < 0$).

1.3.2 Spectre d'addition

Si $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$, les électrons ($V > 0$) ou les trous ($V < 0$) s'accumulent dans l'îlot et remplissent les niveaux ε_i^e ou ε_i^h successifs. Dès qu'un électron ou un trou quitte l'îlot au travers de la jonction J1, il est aussitôt remplacé par un nouvel électron ou trou qui transite au travers de la jonction J2 (Fig. 1.8a). Le courant, limité par la jonction J1, vaut pour $V > 0$:

$$I = ne\Gamma_1 \quad (1.16)$$

où n est le nombre d'électrons que peut accueillir l'îlot. Une marche apparaît dans la caractéristique $I(V)$ lorsqu'un électron supplémentaire peut transiter au travers de la jonction J2 sur le premier niveau vide ε_{n+1}^e :

$$\varepsilon_{f2} \geq \varepsilon_{n+1}^e(n, n+1) \implies eV = \frac{1}{\eta}(\varepsilon_{n+1}^e + nU + \Sigma - \varepsilon_f), \quad n = 0, 1, \dots \quad (1.17)$$

Pour $V < 0$, une marche apparaît de même dans la caractéristique $I(V)$ chaque fois que :

$$\varepsilon_{f2} \leq \varepsilon_{p+1}^h(-p-1, -p) \implies eV = \frac{1}{\eta}(\varepsilon_{p+1}^h - pU - \Sigma - \varepsilon_f), \quad p = 0, 1, \dots \quad (1.18)$$

L'allure générale de la caractéristique $I(V)$ est représentée sur la figure 1.8b, pour des niveaux ε_i^e et ε_i^h tous deux fois dégénérés. La largeur de la ZSC est toujours proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules de l'îlot. Le nombre d'électrons n ($V > 0$) ou de trous p ($V < 0$) dans l'îlot croît d'une unité à chaque marche ; c'est pourquoi nous

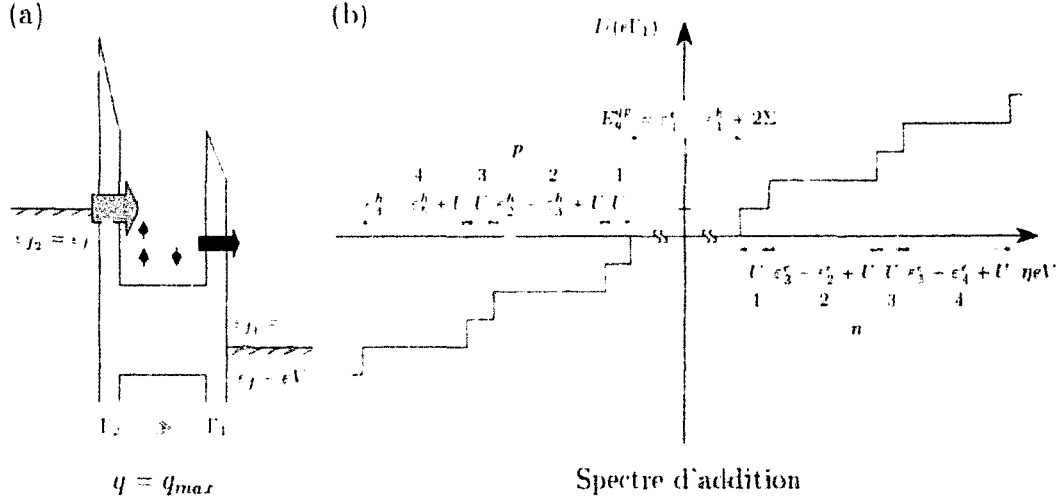


FIG. 1.8: Spectre d'addition lorsque $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$. (a) Les électrons ($V > 0$) ou les trous ($V < 0$) s'accumulent dans l'îlot et remplissent les niveaux ε_i^e ou ε_i^h successifs. (b) Caractéristique $I(V)$ pour des niveaux ε_i^e et ε_i^h tous deux fois dégénérés. A chaque marche, le nombre d'électrons n ($V > 0$) ou de trous p ($V < 0$) dans l'îlot croît d'une unité : deux marches successives séparées par $\delta V = U/(e\eta)$ sont associées à chaque niveau deux fois dégénéré de l'îlot.

parlerons de *spectre d'addition*. De façon générale, k marches successives séparées par $\delta V = U/(e\eta)$ sont associées à chaque niveau k fois dégénéré de l'îlot, qui correspondent chacune à l'injection d'une particule supplémentaire sur ce niveau. En pratique, si l'écart entre niveaux successifs n'est pas trop petit devant U , les k -uplets associés à différents niveaux sont clairement séparés, ce qui permet de déterminer la dégénérescence des niveaux. Dans un îlot métallique, la séparation entre niveaux successifs est négligeable, si bien que l'écart entre les marches de l'escalier de Coulomb est proportionnel à l'énergie d'addition U (Fig. 1.2)²¹.

1.4 Le transistor à un électron

1.4.1 Modèle

Bien que nous ne discutons pas *directement* du transistor à un électron (SET) dans les chapitres suivants, son importance justifie que nous lui consacrons quelques lignes. Nous allons montrer comment le modèle développé au paragraphe 1.2 pour la structure double jonction tunnel (et les conclusions du chapitre 4 par exemple) s'appliquent au SET. Le transistor à un électron est schématisé sur la figure 1.9a [1]. L'îlot est couplé par la capacité C_g à une électrode de grille portée au potentiel V_g . La grille permet de moduler le potentiel à l'intérieur de l'îlot et de contrôler le courant I qui circule entre les

²¹La figure 1.2 correspondant au cas symétrique $\eta \rightarrow 0$ et $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$, dans lequel l'îlot est chargé positivement pour $V > 0$ et négativement pour $V < 0$.

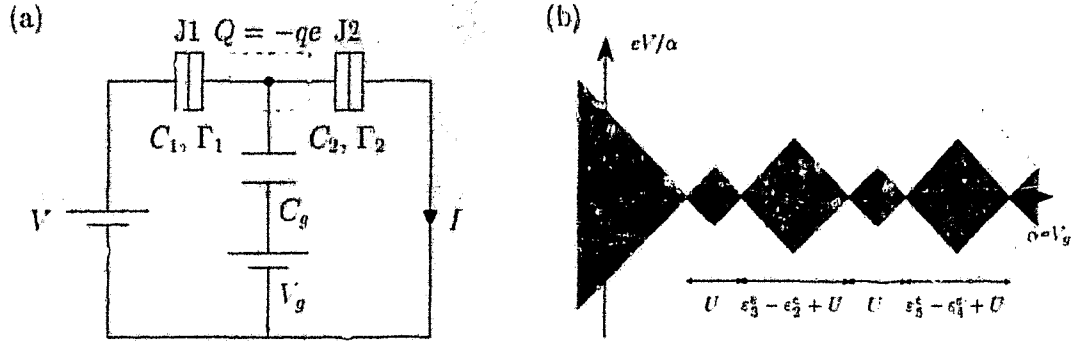


FIG. 1.9: (a) Le transistor à un électron. L'îlot (en pointillés) est couplé par la capacité C_g à une électrode de grille portée au potentiel V_g . La grille permet de moduler le potentiel à l'intérieur de l'îlot et de contrôler le courant I qui circule entre les électrodes E1 et E2. (b) La ZSC (en gris) forme dans le plan (V_g, V) des « diamants » à l'intérieur desquels le nombre d'électrons n dans l'îlot est stable. La conductance $G(V_g) = [\partial I / \partial V](V_g, V = 0)$ présente un pic aux points où la largeur de la ZSC s'annule. Figure tracée pour $C_1 = C_2$ et $V_g > 0$.

électrodes E1 et E2. Le potentiel $V_i(q)$ dans l'îlot vaut maintenant :

$$V_i(q) = \frac{-qe}{C_1 + C_2 + C_g} + \frac{C_1}{C_1 + C_2 + C_g} V + \frac{C_g}{C_1 + C_2 + C_g} V_g \quad (1.19)$$

L'énergie électrostatique $E_e(q, V, V_g)$ de l'îlot est définie de la même façon qu'au paragraphe 1.2.1 :

$$E_e(q, V, V_g) = \int_{q'=0}^{q'=q} -eV_i(q') dq' = \frac{1}{2} q^2 - \eta e V q - \alpha e V_g q \quad (1.20)$$

où :

$$U = \frac{e^2}{C_1 + C_2 + C_g}, \quad \eta = \frac{C_1}{C_1 + C_2 + C_g} \text{ et } \alpha = \frac{C_g}{C_1 + C_2 + C_g} \quad (1.21)$$

L'énergie d'addition U est inversement proportionnelle à la capacité totale $C = C_1 + C_2 + C_g$ que forme l'îlot avec les électrodes. α décrit le couplage capacitif entre l'îlot et la grille. Avec l'expression 1.4 de l'énergie totale, les énergies de transition $\varepsilon_i^e(q, q+1)$ et $\varepsilon_i^h(q-1, q)$ deviennent :

$$\varepsilon_i^e(q, q+1) = (\varepsilon_i^e - \alpha e V_g) - \eta e V + qU + \Sigma \quad (1.22a)$$

$$\varepsilon_i^h(q-1, q) = (\varepsilon_i^h - \alpha e V_g) - \eta e V + qU - \Sigma \quad (1.22b)$$

Nous discutons maintenant la caractéristique $I(V_g, V)$ du SET à $T \rightarrow 0$ K. Supposons tout d'abord $V = 0$. En appliquant un potentiel V_g positif sur la grille, on abaisse les niveaux ε_i^e et ε_i^h par rapport au niveau de Fermi ε_f des électrodes E1 et E2 et on vient charger l'îlot avec un nombre croissant d'électrons. Le $n^{\text{ème}}$ électron pénètre dans l'îlot dès que :

$$\varepsilon_f \geq \varepsilon_n^e(n-1, n) \iff eV_g = eV_g^e(n) = \frac{1}{\alpha} (\varepsilon_n^e + (n-1)U + \Sigma - \varepsilon_f) \quad (1.23)$$

Il y a exactement n électrons dans l'îlot tant que $V_g^e(n) < V_g < V_g^e(n+1)$. En appliquant un potentiel négatif V_g sur la grille, on vient de même charger l'îlot avec un nombre croissant de trous qui remplissent les niveaux ε_i^h successifs.

Supposons maintenant V_g fixé. La caractéristique $I(V)$ du dispositif est celle d'une structure double jonction tunnel dont les niveaux ε_i^e et ε_i^h auraient été décalés de $-\alpha e V_g$ par rapport au niveau de Fermi ε_f des électrodes. Il suffit pour s'en convaincre de comparer les énergies de transition 1.22 du SET à celles du paragraphe 1.2.2 (Eqns. 1.10 et 1.11). Les discussions sur les propriétés de la caractéristique $I(V)$ de la structure double jonction tunnel s'appliquent donc au SET (cf. paragraphe 1.3 et chapitre 4). A titre d'exemple nous allons calculer la largeur de la ZSC du SET en fonction de V_g . Nous supposons que $V_g^e(n) < V_g < V_g^e(n+1)$, l'îlot contenant n électrons à polarisation V nulle. Pour $V > 0$, un courant pourra circuler entre les électrodes E1 et E2 dès que l'une des deux conditions suivantes sera remplie :

$$\varepsilon_{f1} \leq \varepsilon_n^e(n-1, n) \implies V \geq \frac{\alpha}{1-\eta} (V_g - V_g^e(n)) \quad (1.24a)$$

$$\varepsilon_{f2} \geq \varepsilon_{n+1}^e(n, n+1) \implies V \geq \frac{\alpha}{\eta} (V_g^e(n+1) - V_g) \quad (1.24b)$$

Dans le premier cas, le courant circule selon la séquence $q = n-1, n-1-2, n, \dots$ où $\underline{\alpha}$ indique qu'un électron transite de ou sur le niveau ε_n^e au travers de la jonction $\beta\alpha$. Dans le second cas, le courant circule selon la séquence $q = n-2, n+1-1, n, \dots$ où $\underline{\alpha}$ indique qu'un électron transite de ou sur le niveau ε_{n+1}^e au travers de la jonction $\beta\alpha$. La tension de seuil se calcule de la même façon pour $V < 0$ ou $V_g < 0$. La largeur de la ZSC est donc modulée par V_g comme l'indique la figure 1.9b pour des niveaux ε_i^e tous deux fois dégénérés, $C_1 = C_2$ et $V_g > 0$. La ZSC forme dans le plan (V_g, V) des « diamants » à l'intérieur desquels le nombre n d'électrons dans l'îlot est stable. La largeur de la ZSC s'annule aux points $V_g = V_g^e(n)$ où l'énergie totale des configurations à n et $n-1$ électrons est identique. Le courant peut alors circuler entre E1 et E2 pour V arbitrairement faible. La conductance $G(V_g) = [\partial I / \partial V](V_g, V = 0)$ présente un pic en ces points et est nulle ailleurs. Nous pouvons donc contrôler le courant I en agissant sur V_g (effet transistor). Des dispositifs basés sur le principe du transistor à un électron ont également été utilisés pour réaliser la spectroscopie de boîtes quantiques de semiconducteurs [34], les niveaux d'énergie ε_i^e et ε_i^h étant déduits de la position des pics de conductance avec les équations 1.22.

1.4.2 Exemples

L'un des premiers transistors à un électron semiconducteur a été réalisé en 1990 par U. Meirav *et al.* [26]. Sa structure a été discutée au paragraphe 1.1.2 (Fig. 1.3A). L'îlot est défini à l'aide d'électrodes de grille latérales dans un gaz d'électrons bidimensionnel formé à une interface AlGaAs/GaAs. Les oscillations de la conductance $G(V_g) = [\partial I / \partial V](V_g, V = 0)$ sont représentées sur la figure 1.3B. Chaque pic correspond à l'addition d'un électron supplémentaire dans l'îlot. L'îlot est grand (1 μm séparent les deux constriction sur la figure 1.3A), aussi le confinement latéral est-il négligeable devant l'énergie d'addition U ($\varepsilon_{n+1}^e - \varepsilon_n^e \ll U$). L'écart entre les pics de conductance successifs est donc toujours à peu

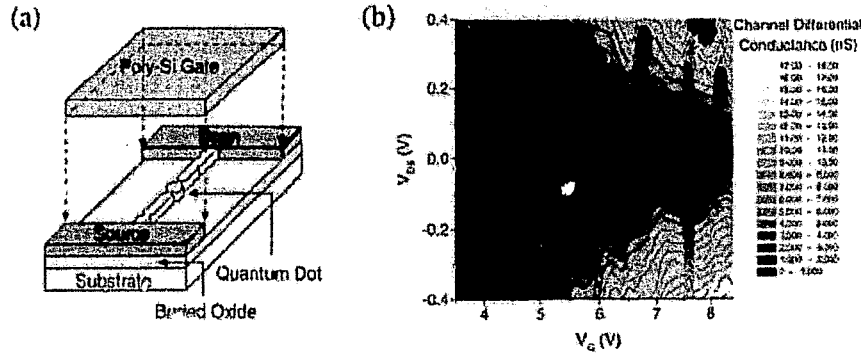


FIG. 1.10: Transistor à un électron de Chou *et al.* (a) Un fil, relié à des électrodes de « drain » (E1) et de « source » (E2), est gravé dans la couche de silicium à la surface d'un substrat SOI. Le fil est oxydé, puis recouvert par une grille en polysilicium (Poly-Si Gate). Une série d'îlots séparés par des constriction naturelles se forme le long du fil. (b) La conductance du fil $G(V_g, V) = [\partial I / \partial V](V_g, V)$ présente les diamants caractéristiques du transistor à un électron à $T = 300$ K (ici, $V = V_{DS}$). D'après [58] : L. Zhuang, L. Guo et S. Y. Chou, Appl. Phys. Lett. **72**, 1205 (1998).

près constant et proportionnel à U . U augmente lorsque la taille de l'îlot diminue, comme le montrent les courbes (a)-(b) et (c), (d) de la figure 1.3B.

Zhuang *et al.* [58] ont réalisé un transistor à un électron sur substrat SOI²² qui fonctionne à température ambiante. Un fil, relié à des électrodes de « drain » (E1) et de « source » (E2), est gravé dans la couche de silicium à la surface d'un substrat SOI (Fig. 1.10a). Le fil est oxydé, puis recouvert par une grille en polysilicium. La largeur du fil (16 nm environ) présente d'importantes fluctuations. Par conséquent, une série d'îlots séparés par des constriction naturelles se forme le long de celui-ci. La conductance du fil $G(V_g, V) = [\partial I / \partial V](V_g, V)$ présente les diamants caractéristiques du transistor à un électron à $T = 300$ K (Fig. 1.10b). Ces diamants sont arrondis par les effets de la température. Bien que plusieurs îlots soient sans doute impliqués dans le transport le long du fil, la caractéristique $I(V_g, V)$ est dominée par les effets à un électron dans le plus petit d'entre eux. L'énergie d'addition U pour cet îlot est estimée à 96 meV.

Au chapitre suivant, nous présentons les expériences de spectroscopie tunnel sur les nanocristaux d'InAs [35, 38] et de CdSe [37] que nous discuterons dans ce travail.

²² Abréviation de l'anglais *Silicon On Insulator*, silicium sur isolant.

Bibliographie

- [1] *Single Charge Tunneling, Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*, édité par H. Grabert et M. H. Devoret (Plenum Press, New York, 1992).
- [2] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique Quantique* (Mir, Moscou, 1966).
- [3] R. Wilkins, E. Ben-Jacob et R. C. Jaklevic, Phys. Rev. Lett. **63**, 801 (1989).
- [4] A. E. Hanna et M. Tinkham, Phys. Rev. B **44**, 5919 (1991).
- [5] C. J. Gorter, Physica **17**, 777 (1951).
- [6] E. Darmon, J. Phys. Radium **17**, 210 (1956).
- [7] C. A. Neugebauer et M. B. Webb, J. Appl. Phys. **33**, 74 (1962).
- [8] I. Giaever et H. R. Zeller, Phys. Rev. Lett. **20**, 1504 (1968).
- [9] J. Lambe et R. C. Jaklevic, Phys. Rev. Lett. **22**, 1371 (1969).
- [10] L. S. Kuz'min et K. K. Likharev, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **45**, 389 (1987) [JETP Lett. **45**, 495 (1987)].
- [11] J. B. Berner et S. T. Ruggiero, Phys. Rev. Lett. **59**, 807 (1987).
- [12] R. I. Shekhter, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **63**, 1410 (1972) [Sov. Phys. JETP **36**, 747 (1973)]; I. O. Kulik et R. I. Shekhter, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **68**, 623 (1975) [Sov. Phys. JETP **41**, 308 (1975)].
- [13] D. V. Averin et K. K. Likharev, *Proceedings of the Third International Conference on Semiconducting Quantum Devices (SQUID)* (Berlin, 1985), édité par H.-D. Hahlbohm et H. Lubbig (W. de Gruyter, Berlin, 1985), p. 197; D. V. Averin et K. K. Likharev, J. Low Temp. Phys. **62**, 345 (1986); K. K. Likharev, IBM J. Res. Dev. **32**, 144 (1988).
- [14] E. Ben-Jacob, Y. Gefen, K. Mullen et Z. Schuss, *Proceedings of the Third International Conference on Semiconducting Quantum Devices (SQUID)* (Berlin, 1985), édité par H.-D. Hahlbohm et H. Lubbig (W. de Gruyter, Berlin, 1985), p. 203; E. Ben-Jacob, D. J. Bergman, B. J. Matkowsky et Z. Schuss, Phys. Rev. B **34**, 1572 (1986).
- [15] P. J. M. van Bentum, R. T. M. Smokers et H. van Kempen, Phys. Rev. Lett. **60**, 2543 (1988).
- [16] T. A. Fulton et G. J. Dolan, Phys. Rev. Lett. **59**, 109 (1987).
- [17] L. J. Geerligs, V. F. Anderegg, P. A. M. Holweg, J. E. Mooij, H. Pothier, D. Esteve, C. Urbina et M. H. Devoret, Phys. Rev. Lett. **64**, 2691 (1990).
- [18] H. Pothier, P. Lafarge, P. F. Orfila, C. Urbina, D. Esteve et M. H. Devoret, Physica B **169**, 573 (1991); H. Pothier, P. Lafarge, C. Urbina, D. Esteve et M. H. Devoret, Europhysics Lett. **17**, 249 (1992).
- [19] *Special Issue on Single Charge Tunneling*, Z. Phys. B **85**, 317-468 (1991).
- [20] D. V. Averin et K. K. Likharev, *Mesoscopic Phenomena in Solids*, édité par B. L. Al'tshuler, P. A. Lee et R. A. Webb (Elsevier, Amsterdam, 1991).

-
- [21] D. K. Ferry et S. M. Goodnick, *Transport in Nanostructures* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- [22] L. E. Brus, J. Chem. Phys. **79**, 5566 (1983); J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
- [23] M. A. Kastner, Physics Today **46**, 24 (1993).
- [24] A. P. Alivisatos, Science **271**, 933 (1996).
- [25] J. H. F. Scott-Thomas, S. B. Field, M. A. Kastner, H. I. Smith et D. A. Antoniadis, Phys. Rev. Lett. **62**, 583 (1989); U. Meirav, M. A. Kastner, M. Heiblum et S. J. Wind, Phys. Rev. B **40**, 5871 (1989); S. B. Field, M. A. Kastner, U. Meirav, J. H. F. Scott-Thomas, D. A. Antoniadis, H. I. Smith et S. J. Wind, Phys. Rev. B **42**, 3523 (1990).
- [26] U. Meirav, M. A. Kastner et S. J. Wind, Phys. Rev. Lett. **65**, 771 (1990); M. A. Kastner, Rev. Mod. Phys. **64**, 849 (1992).
- [27] P. L. McEuen, E. B. Foxman, U. Meirav, M. A. Kastner, Y. Meir, N. S. Wingreen et S. J. Wind, Phys. Rev. Lett. **66**, 1926 (1991).
- [28] L. P. Kouwenhoven, A. T. Johnson, N. C. van der Vaart, A. van der Enden, C. J. P. M. Harmans et C. T. Foxon, Z. Phys. B **85**, 381 (1991); L. P. Kouwenhoven, A. T. Johnson, N. C. van der Vaart, C. J. P. M. Harmans et C. T. Foxon, Phys. Rev. Lett. **67**, 1626 (1991).
- [29] H. Mathieu, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques* (Masson, Paris, 1998).
- [30] H. van Houten et C. W. J. Beenakker, Phys. Rev. Lett. **63**, 1893 (1989).
- [31] L. I. Glazman et R. I. Shekhter, J. Phys. : Condens. Matter **1**, 5811 (1989).
- [32] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore et A. E. Wetsel, Phys. Rev. Lett. **60**, 535 (1988).
- [33] Bo Su, V. J. Goldman et J. E. Cunningham, Science **255**, 313 (1992); Phys. Rev. B **46**, 7644 (1992).
- [34] S. Tarucha, D. G. Austing, T. Honda, R. J. van der Hage et L. P. Kouwenhoven, Phys. Rev. Lett. **77**, 3613 (1996).
- [35] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz et O. Millo, Nature **400**, 542 (1999).
- [36] B. Alpers, I. Rubinstein, G. Hodes, D. Porath et O. Millo, Appl. Phys. Lett. **75**, 1751 (1999).
- [37] E. P. A. M. Bakkers et D. Vanmaekelbergh, Phys. Rev. B **62**, R7743 (2000).
- [38] D. Katz, O. Millo, S.-H. Kan et U. Banin, Appl. Phys. Lett. **79**, 117 (2001).
- [39] D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos et P. L. McEuen, Nature **389**, 699 (1997).
- [40] A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **100**, 13226 (1996).
- [41] C. B. Murray, D. J. Norris et M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993).
- [42] U. Meirav et E. B. Foxman, Semicond. Sci. Technol. **10**, 255 (1995).
- [43] D. V. Averin, A. N. Korotkov et K. K. Likharev, Phys. Rev. B **44**, 6199 (1991).
- [44] C. W. J. Beenakker, Phys. Rev. B **44**, 1646 (1991).
- [45] Y. Meir, N. S. Wingreen et P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **66**, 3048 (1991).
- [46] A. Groshev, T. Ivanov et V. Valtchinov, Phys. Rev. Lett. **66**, 1082 (1991); A. Groshev, Phys. Rev. B **42**, 5895 (1990).

- [47] *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2000 Update, « Best Case Opportunity Scenario ».
- [48] J. R. Tucker, J. Appl. Phys. **72**, 4399 (1992).
- [49] K. Yano, I. Tomoyuki, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai et S. Moichi, IEDM Tech. Dig. 1993, p. 541 ; K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai et K. Seki, IEEE Trans. Electron Devices **41**, 1628 (1994).
- [50] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé et K. Chan, Appl. Phys. Lett. **68**, 1377 (1996).
- [51] L. Guo, E. Leobandung et S. Chou, Science **275**, 649 (1997) ; Appl. Phys. Lett. **70**, 850 (1997).
- [52] A. Nakajima, T. Futatsugi, K. Kosemura, T. Fukano et N. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **70**, 1742 (1997) ; Appl. Phys. Lett. **71**, 353 (1997).
- [53] D. Ali et H. Ahmed, Appl. Phys. Lett. **64**, 2119 (1994).
- [54] Y. Takahashi, M. Nagase, H. Namatsu, K. Kurihara, K. Iwadate, Y. Nakajima, S. Horiguchi, K. Murase et M. Tabe, IEDM Tech. Dig. 1994, p. 938 ; Electron. Lett. **31**, 136 (1995) ; Y. Takahashi, H. Namatsu, K. Kurihara, K. Iwadate, M. Nagase et K. Murase, IEEE Trans. Electron Devices **43**, 1213 (1996).
- [55] H. Ishikuro, T. Fujii, T. Saraya, G. Hashiguchi, I. Hiramoto et T. Ikoma, Appl. Phys. Lett. **68**, 3585 (1996).
- [56] H. Ishikuro et T. Hiramoto, Appl. Phys. Lett. **71**, 3691 (1997) ; Appl. Phys. Lett. **74**, 1126 (1999).
- [57] T. Sakamoto, H. Kawaura et T. Baba, Appl. Phys. Lett. **72**, 795 (1998).
- [58] L. Zhuang, L. Guo et S. Y. Chou, Appl. Phys. Lett. **72**, 1205 (1998) ; E. Leobandung, L. Guo et S. Y. Chou, Appl. Phys. Lett. **67**, 2338 (1995).
- [59] Y. Ono, Y. Takahashi, K. Yamazaki, M. Nagase, H. Namatsu, K. Kurihara et K. Murase, IEEE Trans. Electron Devices **47**, 147 (2000).
- [60] Y. Takahashi, A. Fujiwara, K. Yamazaki, H. Namatsu, K. Kurihara et K. Murase, Appl. Phys. Lett. **76**, 637 (2000) ; Y. Ono, Y. Takahashi, K. Yamazaki, M. Nagase, H. Namatsu, K. Kurihara et K. Murase, Appl. Phys. Lett. **76**, 3121 (2000).
- [61] D. J. Norris et M. G. Bawendi, Phys. Rev. B **54**, 16338 (1996) ; D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen et M. G. Bawendi, Phys. Rev. B **53**, 16347 (1996) ; A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris et M. G. Bawendi, Phys. Rev. B **54**, 4843 (1996).
- [62] U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, W. Jaskolski, G. W. Bryant, A. L. Efros et M. Rosen, J. Chem. Phys. **109**, 2306 (1998).
- [63] L. Landau et E. Lifshitz, *Électrodynamique des milieux Continus* (Mir, Moscou, 1966).
- [64] L. Hedén et S. Lundquist, Solid State Phys. **23**, 1 (1969).
- [65] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [66] C. B. Duke, *Tunneling in Solids*, Solid State Phys. **10**, édité par F. Seitz, D. Turnbull et H. Ehrenreich (Academic Press, New York, 1969).
- [67] D. V. Averin et A. A. Odintsov, Phys. Lett. A **140**, 251 (1989).
- [68] D. V. Averin et Yu. V. Nazarov, Phys. Rev. Lett. **65**, 2446 (1990).
- [69] L. J. Geerligs, D. V. Averin et J. E. Mooij, Phys. Rev. Lett. **65**, 3037 (1990).

Chapitre 2

Spectroscopie tunnel des nanocristaux de semiconducteurs

Nous présentons les expériences de spectroscopie tunnel des nanocristaux de semiconducteurs que nous discuterons dans les chapitres suivants. Au paragraphe 2.1, nous décrivons brièvement la méthode de synthèse colloïdale et quelques propriétés physiques des nanocristaux. Nous présentons ensuite la spectroscopie optique des nanocristaux d'InAs (paragraphe 2.2), pour comparaison avec la spectroscopie tunnel. Aux paragraphes 2.3 et 2.4, nous décrivons les expériences de spectroscopie tunnel menées sur des nanocristaux d'InAs et de CdSe. Nous donnons l'interprétation qu'en ont proposé leurs auteurs, que nous formulons dans le cadre du modèle développé au chapitre 1.

2.1 Synthèse et propriétés des nanocristaux de semiconducteurs

Les boîtes quantiques de semiconducteurs ont attiré l'attention tant à cause de leurs propriétés fondamentales que de leurs applications potentielles en opto- et en micro-électronique. Le confinement quantique sépare les niveaux électroniques de la boîte qui forment un spectre discret [1–3]. Les boîtes quantiques ont donc souvent été comparées à des « atomes artificiels » dont les propriétés peuvent être ajustées en faisant varier la taille de la boîte et la nature des matériaux. Plusieurs méthodes permettent de fabriquer des boîtes quantiques de semiconducteurs, dont certaines ont été exposées au chapitre 1. La synthèse colloïdale [4–11] de nanocristaux et la croissance Stranski-Krastanov d'îlots auto-organisés (InAs/GaAs [12, 13], InP/GaInP [14], Ge/Si [15]...) sont parmi les plus utilisées et les plus prometteuses [16]. La synthèse colloïdale possède de nombreux atouts. Elle permet d'obtenir facilement un très grand nombre de nanocristaux dont le diamètre est contrôlé avec précision (5 à 10%) dans la gamme 2–15 nm. Ces nanocristaux sont non contraints et d'une grande qualité structurale. Nous décrivons maintenant la méthode de synthèse colloïdale et quelques propriétés physiques de ces nanocristaux.

Méthode de synthèse

La méthode de synthèse colloïdale est la suivante. Des précurseurs organométalliques de l'anion et du cation¹ sont injectés dans un solvant chaud. La réaction des précurseurs entraîne la nucléation puis la croissance des nanocristaux. Le solvant contient des ligands organiques qui saturent la surface des nanocristaux et préviennent leur agrégation et leur précipitation. La vitesse de croissance et la taille moyenne des nanocristaux sont contrôlées par la composition et la température de la solution. La méthode a été appliquée avec succès aux matériaux II-VI (CdSe [4,5], CdTe [4], CdS [6]...) et III-V (GaAs [7], InAs [8], GaP [9], InP [9,10], GaInP₂ [9]...). Par exemple, les nanocristaux d'InAs sont produits par la réaction de InCl₃ et As[Si(CH₃)₃]₃ dans la trioctylphosphine (TOP) à $T \sim 250^\circ\text{C}$ [8]. Les nanocristaux de CdSe sont produits par la réaction du diméthylcadmium et de TOP-Se dans la trioctylphosphineoxyde (TOPO) [4,5]. La surface des nanocristaux ainsi obtenus est saturée par une couche de TOP ou TOPO.

La réaction produit des nanocristaux de forme sphérique ou légèrement elliptique dont le diamètre moyen est compris entre 2 et 15 nm environ (Fig. 2.1). Les techniques de précipitation sélective permettent de trier les nanocristaux selon leur taille avec une grande précision (dispersion 5 à 10%) [4]. L'addition d'un « non solvant » dans la solution colloïdale entraîne en effet la précipitation des nanocristaux les plus gros. Le précipité est séparé puis dispersé dans un solvant pur. Cette opération est répétée jusqu'à ce que les nanocristaux désirés soient isolés. Le diamètre des nanocristaux est mesuré en microscopie électronique en transmission (TEM²) ou bien à partir du spectre d'absorption ou de luminescence de la solution. Cette dernière mesure, indirecte nécessite la connaissance préalable de la relation entre la bande interdite des nanocristaux et leur diamètre (voir paragraphe 2.2). Les nanocristaux peuvent être étudiés directement dans la solution colloïdale, ou bien manipulés sous forme de poudres, de films ou de cristaux denses [17] après évaporation du solvant, ou bien encore insérés dans une matrice de polymères [18]. Ils peuvent aussi être accrochés à une surface d'or préalablement recouverte par une monocouche auto-assemblée d'1,6-hexanedithiol [19] ou de cyclohexylidene disulfide [5] par exemple. L'un des groupements thiols terminaux (-SH) forme une liaison avec l'or, l'autre avec le nanocristal.

Structure cristalline

La structure cristalline des nanocristaux dont le volume dépasse quelques mailles atomiques est celle du matériau massif correspondant. Les nanocristaux d'InAs cristallisent dans la structure blende de paramètre $a = 6.058 \text{ \AA}$ [20]. Les nanocristaux de CdSe cristallisent dans la structure wurtzite de paramètres $a = 4.299 \text{ \AA}$ et $c = 7.01 \text{ \AA}$ [20]. Les nanocristaux ne sont pas contraints, et sont en général d'une grande qualité structurale. Ils sont exempts de défauts cristallins étendus tels que les joints de grains ou les dislocations (les fautes d'empilement dans la wurtzite sont cependant fréquentes [4]).

¹Dans les semiconducteurs III-V, le cation est un élément de la colonne III de la classification périodique des éléments (Ga, In...), et l'anion un élément de la colonne V (As, P...). Dans les semiconducteurs II-VI, le cation est un élément de la colonne II (Cd, Zn...) et l'anion un élément de la colonne VI (Se, Te...).

²Abréviation de l'anglais *Transmission Electron Microscopy*, microscopie électronique en transmission.

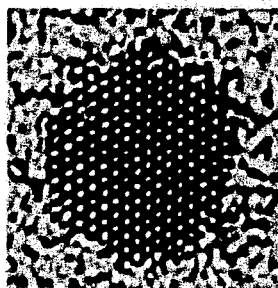


FIG. 2.1: Image en microscopie électronique en transmission d'un nanocristal de CdSe. D'après [11] : A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **100**, 13226 (1996).

Passivation

La surface des nanocristaux est saturée par les ligands organiques qui l'entourent (en général TOP ou TOPO). L'encombrement stérique d'une molécule telle que la TOPO ne permet pas de satisfaire toutes les liaisons à la surface du nanocristal [21]. La passivation par les ligands est donc incomplète et laisse en général un grand nombre de liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes piègent les porteurs et réduisent l'efficacité radiative et l'intensité de la photoluminescence. La croissance de structures « *core/shell* » (cœur/coquille) permet d'améliorer la passivation [22, 23]. Le cœur du nanocristal est d'abord synthétisé puis entouré par une coquille d'un matériau dont la bande interdite est supérieure (Ex. CdSe/ZnS [22], CdSe/CdS [23], InAs/ZnSe [24]...). Les porteurs sont donc confinés dans le cœur et ont peu d'interactions avec la surface extérieure du nanocristal et les ligands. Le rendement radiatif est fortement augmenté (de moins de 10% avant la croissance de la coquille à plus de 50% après pour la référence [23]).

Applications et perspectives

De nombreuses applications ont été proposées pour les nanocristaux. Des diodes électroluminescentes [18] et des dispositifs photovoltaïques [25] ont été fabriqués à partir de nanocristaux de CdSe insérés dans une matrice de polymères. Des marqueurs fluorescents pour la biologie ont également été réalisés [26]. L'utilisation des nanocristaux comme éléments d'une électronique à un électron est envisageable (voir chapitre 1) et la faisabilité du transistor à un électron a été démontrée par Klein *et al.* [27]. Organiser les nanocristaux sur un substrat solide pour y accéder avec des électrodes constitue cependant encore un vrai défi. Des nanocristaux aux formes de plus en plus compliquées (cylindres, « flèches », « larmes », tétrapodes) sont aujourd'hui synthétisables [28], dont le potentiel reste à explorer.

2.2 Spectroscopie optique des nanocristaux d'InAs

La spectroscopie optique est la technique la plus utilisée pour étudier la structure électronique des nanocristaux de semiconducteurs [29]. Les propriétés optiques – très riches – des nanocristaux de CdSe [30–34] ou InP [35, 36] par exemple sont abondamment discutées dans la littérature, à laquelle nous renvoyons le lecteur intéressé. Nous présentons brièvement la spectroscopie optique des nanocristaux d'InAs [8, 37, 38], pour comparaison avec la spectroscopie tunnel (paragraphe 2.3).

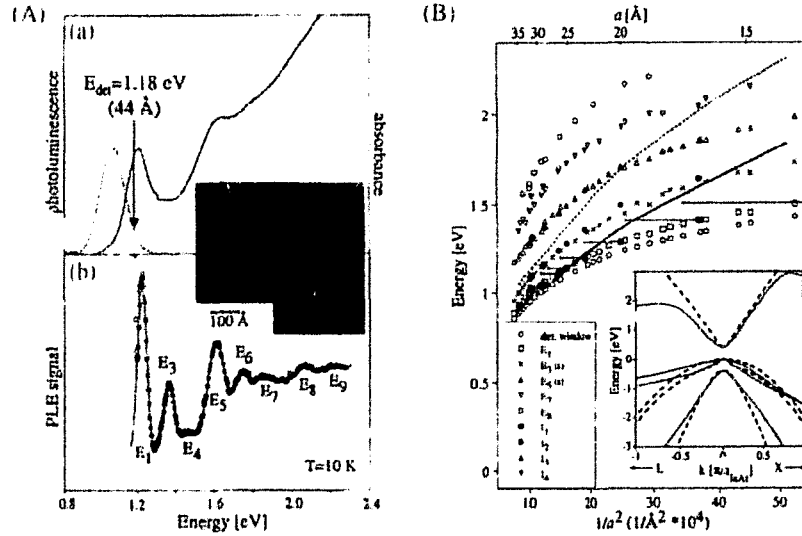


FIG. 2.2: (A) (a) Spectre d'absorption (ligne continue) et de luminescence (pointillés) de nanocristaux d'InAs de diamètre $d = 5 \text{ nm} \pm 10\%$ (insert). (b) Spectre de PLE à l'énergie de détection $E_{det} = 1.18 \text{ eV}$ correspondant à des nanocristaux de diamètre $d = 44 \text{ Å}$. (B) Énergie des transitions E_1 , E_3 , E_5 , E_7 et E_8 (PLE) et I_1 - I_4 (absorption) en fonction de $1/a^2$, où a est le rayon des nanocristaux. La ligne continue représente la transition excitonique E_1 calculée avec un modèle $k \cdot p$ huit bandes, la ligne pointillée celle calculée avec le modèle de la référence [43]. En insert, la structure de bandes $k \cdot p$ (ligne pointillée) est comparée à la structure de bandes de pseudopotentiels (ligne continue) au voisinage du centre de la première zone de Brillouin du matériau massif. D'après [38] : U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzdar, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, W. Jaskolski, G. W. Bryant, A. L. Efros et M. Rosen, J. Chem. Phys. **109**, 2306 (1998)

Les nanocristaux d'InAs sont préparés avec la méthode présentée au paragraphe 2.1. Leur diamètre, compris entre 2 et 7 nm, est mesuré en TEM. Les spectres d'absorption et de photoluminescence de nanocristaux d'InAs de diamètre $d = 5 \text{ nm} (\pm 10\%)$ enfermés dans un film de polyvinylbutyral sont représentés sur la figure 2.2A [38]. Un pic principal et plusieurs autres structures sont visibles sur le spectre d'absorption. La position du pic principal (transition excitonique $\varepsilon_1^h - \varepsilon_1^e$) mesure approximativement la bande interdite des nanocristaux ($\sim 1.2 \text{ eV}$), très supérieure à la bande interdite du matériau massif (0.418 eV) à cause du confinement quantique. Les autres structures correspondent à des transitions entre des niveaux ε_i^h et ε_j^e excités, lesquelles peuvent être distinguées grâce à l'excitation sélective de la photoluminescence (PLE³). Le principe de la PLE est le suivant : des paires électrons-trous sont excitées dans les nanocristaux par une source monochromatique ajustable (pompe). Les électrons et les trous relaxent sur les niveaux ε_1^e et ε_1^h , où ils se recombinent en émettant un photon. Le nombre de paires électrons-trous créées, donc le nombre de photons émis est maximal lorsque l'énergie de la pompe est résonnante avec une transition excitonique entre un niveau ε_i^h et un niveau ε_j^e . Les photons émis sont collectés dans une étroite fenêtre autour de l'énergie de détection de la

³ Abréviation de l'anglais *PhotoLuminescence Excitation*, excitation de la photoluminescence.

PLE (1.18 eV sur la figure 2.2A). La PLE sonde donc les niveaux des seuls nanocristaux qui émettent dans cette fenêtre (ceux de diamètre $d \sim 44$ Å sur la figure 2.2A). Huit transitions (E_1, E_3-E_9) sont visibles sur le spectre de PLE de la figure 2.2A. La position des transitions E_1, E_3, E_5, E_7 et E_8 est reportée sur la figure 2.2B en fonction de $1/a^2$, où a est le rayon des nanocristaux. La position des pics (ou structures) I_1-I_4 sur le spectre d'absorption est aussi reportée sur cette figure. I_1 correspond à E_1 , I_2 à E_3 , I_3 à E_5 et I_4 à E_7 . L'énergie de la transition fondamentale E_1 augmente lorsque le rayon du nanocristal diminue.

Interprétation des spectres

L'interprétation des spectres repose sur un calcul des niveaux d'énergie ε_i^e et ε_i^h des nanocristaux. U. Banin *et al.* [38] utilisent à cet effet un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ huit bandes [39]; d'autres méthodes (pseudopotentiels [40], liaisons fortes [41]...) peuvent être employées (voir chapitre 3). Les résultats de ce calcul sont les suivants. Le LUMO, noté $1S_e$, est deux fois dégénéré ($\varepsilon_{1,2}^e = \varepsilon(1S_e)$). Les fonctions d'onde⁴ du LUMO ont la symétrie s . Le niveau suivant, noté $1P_e$, est *presque*⁵ six fois dégénéré ($\varepsilon_{3-8}^e = \varepsilon(1P_e)$). Les fonctions d'onde de ce niveau ont la symétrie p . Le HOMO, noté $1V_B$, et le niveau suivant, noté $2V_B$, sont tous deux quatre fois dégénérés ($\varepsilon_{1-4}^h = \varepsilon(1V_B)$ et $\varepsilon_{5-8}^h = \varepsilon(2V_B)$). L'énergie de la transition fondamentale calculée entre les niveaux $1S_e$ et $1V_B$, $E_1 = \varepsilon(1S_e) - \varepsilon(1V_B) - E_X$ est reportée sur la figure 2.2B (ligne continue). Elle tient compte d'une correction excitonique⁶ (attraction de l'électron et du trou dans le nanocristal) $E_X = 1.8e^2/(\varepsilon_r a)$ ($\varepsilon_r = 15.15$ est la constante diélectrique d'InAs). La valeur calculée est supérieure à la transition expérimentale E_1 pour des raisons qui seront discutées au chapitre 3. À l'aide de leur modèle, U. Banin *et al.* associent E_3 à la transition excitonique entre les niveaux $2V_B$ et $1S_e$ ($E_3 - E_1 = \varepsilon(1V_B) - \varepsilon(2V_B) = \Delta_{VB}$), et E_5 à la transition excitonique entre les niveaux $1V_B$ et $1P_e$ ($E_5 - E_1 = \varepsilon(1P_e) - \varepsilon(1S_e) = \Delta_{CB}$). Nous comparerons les valeurs de Δ_{VB} et Δ_{CB} déduites des expériences de spectroscopie optique à celles déduites des expériences de spectroscopie tunnel au paragraphe suivant.

Nous présentons maintenant les expériences de spectroscopie tunnel menées sur des nanocristaux d'InAs [44-47] et de CdSe [5,48], dont nous donnons l'interprétation proposée par leurs auteurs.

2.3 Spectroscopie tunnel des nanocristaux d'InAs

Ce paragraphe est consacré aux expériences de spectroscopie tunnel réalisées à l'université de Jérusalem sur des nanocristaux d'InAs [44-47]. Ces nanocristaux sont préparés avec la méthode présentée au paragraphe 2.1 [8]. Leur surface est saturée par une couche de trioctylphosphine. Ils sont accrochés à une surface d'or par une monocouche d'1,6-hexanedithiol [44-46] ou directement déposés sur une surface de graphite [47]. Les

⁴Plus précisément les fonctions enveloppe.

⁵En réalité, le couplage spin-orbite sépare l'état p six fois dégénéré en deux états deux et quatre fois dégénérés respectivement.

⁶Cette expression pour E_X ne tient pas correctement compte des corrections de self-énergie [42].

échantillons sont introduits dans un STM basse température ($T = 4.2$ K). La pointe STM (électrode E2, voir chapitre 1 Fig. 1.1) est en platine-irridium (Pt-Ir). La polarisation V est appliquée aux échantillons (électrode E1). Ceux-ci sont d'abord imagés à courant tunnel $I = I_s$ et polarisation $V = V_s$ constants : une boucle d'asservissement agit sur la distance pointe-surface z_s pour maintenir constant le courant tunnel pendant que la pointe balaye la surface [49]. Une image est reconstruite à partir des variations de z_s qui reflète pour l'essentiel la topographie des échantillons⁷ (insert Fig. 2.3). Elle permet de repérer les nanocristaux et de mesurer leur diamètre⁸. La spectroscopie tunnel des nanocristaux est ensuite réalisée selon le protocole suivant. La pointe est immobilisée au dessus d'un nanocristal isolé en ouvrant la boucle d'asservissement. Une structure double jonction tunnel est ainsi formée (voir chapitre 1 paragraphe 1.2). La jonction J1 est constituée par la monocouche d'hexanedithiol (sur l'or)⁹, et la jonction J2 par le vide entre la pointe STM et le nanocristal. Les paramètres C_1 , Γ_1 de la jonction J1 sont fixes, tandis que les paramètres C_2 , Γ_2 de la jonction J2 peuvent être ajustés en modifiant le point de polarisation (V_s , I_s) avant d'ouvrir la boucle d'asservissement : en augmentant I_s , la pointe s'approche du nanocristal et C_2 , Γ_2 augmentent, alors qu'en diminuant I_s , la pointe recule et C_2 , Γ_2 diminuent. En général, les auteurs des références [44–47] reculent la pointe STM jusqu'à ce que la position des structures dans la caractéristique $I(V)$ ne varie plus de façon significative. Ils supposent alors avoir atteint la limite $C_2 \ll C_1$ ($\eta \sim 1$). La plus grande partie du potentiel appliqué chute donc entre la pointe STM et le nanocristal, si bien que les électrons (resp. les trous) transitent de la pointe STM dans l'îlot pour $V > 0$ (resp. $V < 0$). Les caractéristiques $I(V)$ mesurées dans ces conditions sur hexanedithiol/or et sur le graphite sont différentes. Les premières sont des spectres d'addition des nanocristaux d'InAs (chapitre 1 paragraphe 1.3.2), et les secondes sont des spectres d'excitation (chapitre 1 paragraphe 1.3.1).

2.3.1 Spectres d'addition des nanocristaux d'InAs

La figure 2.3a représente la caractéristique $I(V)$ mesurée par U. Banin *et al.* [44] sur un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm accroché à une surface d'or par une monocouche d'hexanedithiol. La forme en escalier décrite au chapitre 1 est bien visible, même si les marches sont très arrondies. La conductance différentielle $G(V) = dI(V)/dV$, obtenue en dérivant numériquement¹⁰ la caractéristique $I(V)$, est représentée sur la figure 2.3b. Chaque pic dans la courbe $G(V)$ correspond à une marche dans la caractéristique $I(V)$. D'autres courbes $G(V)$ obtenues sur des nanocristaux dont le diamètre est compris entre 2.8 et 6.4 nm sont représentées sur la figure 2.3c. Certaines ont été mesurées directement

⁷Il existe une contribution électronique à cette image liée aux variations de la densité d'états locale à la surface de l'échantillon, que nous ne discuterons pas ici.

⁸La forme apparente des nanocristaux résulte de la convolution avec la pointe STM, dont la géométrie est (très) mal connue. Les diamètres mesurés sont donc surestimés. Cependant, les profils très raides obtenus par les mêmes auteurs sur des nanocristaux de CdSe (Réf. [51], Fig. 1) laissent penser qu'ils sont capables de fabriquer des pointes très fines.

⁹Les molécules d'hexanedithiol prennent sans doute la place des molécules de trioctylphosphine lorsqu'elles s'accrochent au nanocristal. La barrière tunnel sur le graphite est probablement formée par les molécules de trioctylphosphine qui entourent le nanocristal.

¹⁰La caractéristique $I(V)$ est « lissée » avant dérivation.

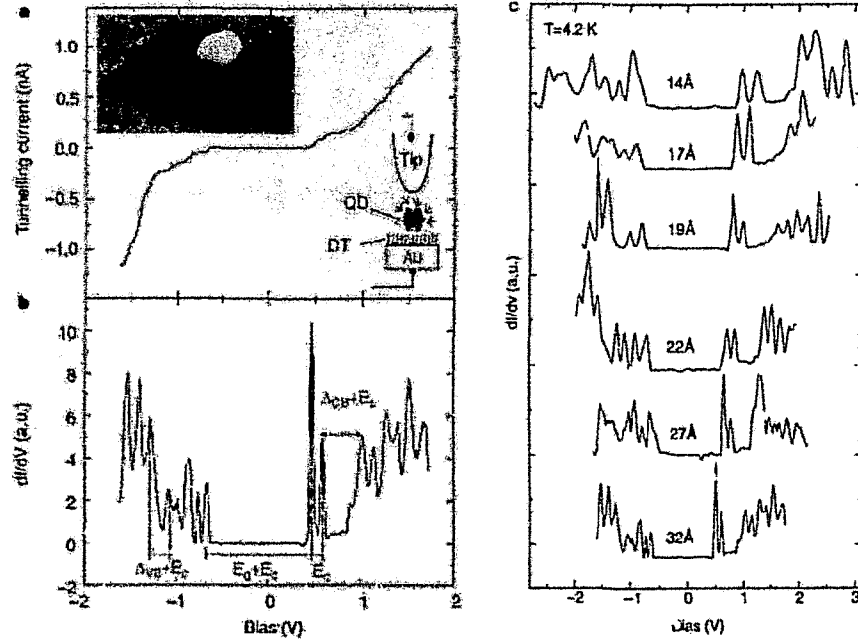


FIG. 2.3: (a) et (b) Spectroscopie tunnel d'un nanocristal d'InAs de rayon $R = 32$ Å à $T = 4.2$ K. (a) Image topographique du nanocristal (insert à gauche). Les nanocristaux (QD) sont accrochés à une surface d'or (Au) par une monocouche d'1,6-hexanedithiol (DT). Une structure double jonction tunnel est formée en positionnant la pointe STM (Tip) au dessus du nanocristal (insert à droite). La caractéristique $I(V)$ et (b) la conductance différentielle $G(V) = dI(V)/dV$ présentent de nombreuses structures liées au confinement quantique et aux effets à un électron. Quelques éléments d'interprétation (E_g , Δ_{VB} , Δ_{CB} et $U = E_c$, voir texte et Fig. 2.4) sont indiqués. (c) Conductance différentielle $G(V)$ mesurée sur différents nanocristaux d'InAs dont les rayons, reportés sur la figure, sont compris entre 14 Å et 32 Å. Les spectres ont été décalés verticalement et horizontalement pour positionner le centre de la ZSC à $V = 0$ V. La position réelle du centre de la ZSC peut varier d'environ ± 0.2 V. D'après [44] : U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz et O. Millo, Nature 400, 542 (1999).

avec une détection synchrone¹¹ pour valider la dérivation numérique. Dans tous les cas, la pointe a été reculée et la limite $\eta \sim 1$ supposée atteinte.

La structure des spectres de conductance est la même pour tous les nanocristaux. A polarisation positive, un premier doublet est systématiquement observé, nettement séparé d'un second groupe qui comprend jusqu'à six pics presque équidistants¹². Deux groupes de pics équidistants peuvent également être identifiés à polarisation négative. Le premier comprend la plupart du temps quatre pics, mais peut en contenir de deux à cinq. Il est parfois difficile à séparer du second groupe de pics, en général beaucoup plus intenses.

¹¹Pour mesurer la conductance $G(V_0)$, on impose un potentiel $V = V_0 + \Delta V \cos(\omega t)$. On extrait la composante ΔI du courant résonnante avec l'excitation ΔV grâce à une détection synchrone et on calcule $G(V_0) = \Delta I / \Delta V$.

¹²Dans les petits nanocristaux, les six pics ne sont jamais observés car des limitations techniques (saturation...) empêchent d'augmenter encore la polarisation.

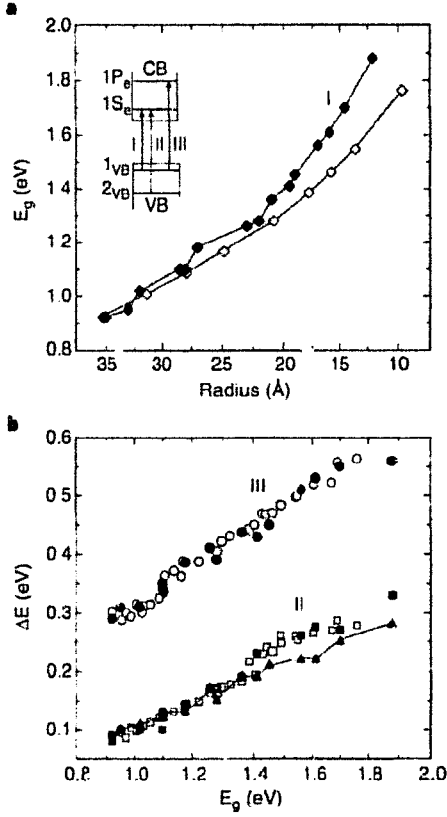


FIG. 2.4. Comparaison entre la spectroscopie optique et la spectroscopie tunnel des nanocristaux d'InAs. (a) La structure électronique des nanocristaux d'InAs est représentée en insert, avec les principales transitions excitoniques I (E_1), II (E_3) et III (E_5). Les bandes interdites HOMO-LUMO optique ($\diamond E_g = E_1 + E_5$, voir paragraphe 2.2) et STM ($\blacklozenge E_g = e\Delta V - U$) sont tracées en fonction du rayon des nanocristaux. (b) $\Delta_{VB} = \varepsilon(1V_B) - \varepsilon(2V_B)$ ($\square$ optique, $\blacksquare$ STM) et $\Delta_{CB} = \varepsilon(1P_e) - \varepsilon(1S_e)$ ($\circ$ optique, $\bullet$ STM) sont tracés en fonction de la bande interdite HOMO-LUMO des nanocristaux. Δ_{VB} et Δ_{CB} optique sont respectivement égaux à $E_3 - E_1$ et $E_5 - E_1$, tandis Δ_{VB} et Δ_{CB} STM sont mesurés comme l'indique la figure 2.3. L'énergie d'addition U ($\blacktriangle$) est également représentée. D'après [44] : U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz et O. Millo, Nature **400**, 542 (1999).

L'interprétation proposée par U. Banin *et al.* est la suivante [44] : les caractéristiques $I(V)$ mesurées sont des spectres d'addition des nanocristaux, chaque groupe de pics équidistants correspondant au remplissage d'un niveau de l'îlot par les électrons ($V > 0$) ou par les trous ($V < 0$ - voir chapitre 1 paragraphe 1.3.2). À polarisation positive, le premier groupe de deux pics correspond ainsi au remplissage du LUMO ($1S_e$) deux fois dégénéré par les électrons, et le second groupe de six pics au remplissage du niveau suivant ($1P_e$) six fois dégénéré. La séparation entre les deux groupes est donc égale à $(\Delta_{CB} + U)/(e\eta)$, où $\Delta_{CB} = \varepsilon(1P_e) - \varepsilon(1S_e)$. À polarisation négative, les deux groupes de pics correspondent respectivement au remplissage du HOMO ($1V_B$) et du niveau suivant ($2V_B$) par les trous. Ces deux niveaux sont quatre fois dégénérés chacun. La séparation entre les deux groupes est donc égale à $(\Delta_{VB} + U)/(e\eta)$, où $\Delta_{VB} = \varepsilon(1V_B) - \varepsilon(2V_B)$. En outre, l'écart $U/(e\eta)$ entre les pics successifs d'un même groupe est toujours proportionnel à l'énergie d'addition U . Enfin, la largeur de la ZSC vaut $\Delta V = (E_g^0 + U)/(e\eta)$, où $E_g^0 = \varepsilon(1S_e) - \varepsilon(1V_B)$ est la bande interdite HOMO-LUMO du nanocristal. En supposant $\eta = 1$, on obtient une valeur *maximale* pour E_g^0 , Δ_{CB} , Δ_{VB} et U , reportée sur la figure 2.4. Δ_{CB} , Δ_{VB} et U sont représentés en fonction de la bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 des nanocristaux, pour s'affranchir des incertitudes existant sur leur diamètre.

Cette interprétation est confortée par les éléments suivants :

i) L'accord avec la spectroscopie optique est excellent (voir Fig. 2.4). La microscopie électronique tend à sous-estimer le diamètre des nanocristaux, alors que le STM tend à

surestimer ce diamètre, ce qui peut notamment expliquer les écarts observés sur la figure 2.4a entre les bandes interdites HOMO-LUMO optique et STM des petits nanocristaux. L'accord entre la spectroscopie optique et la spectroscopie tunnel indique que le régime $\eta \sim 1$ a vraisemblablement été atteint (dans le cas contraire les valeurs de E_g^0 , Δ_{CB} et Δ_{VB} déduites des mesures de spectroscopie tunnel auraient été très supérieures aux valeurs déduites des mesures de spectroscopie optique).

ii) L'expérience réalisée sur des nanocristaux débarrassés de la trioctylphosphine qui sature leur surface fait apparaître de nouvelles structures dans la ZSC, près du doublet attribué au LUMO [45]. Elles ont été associées aux états de surface du nanocristal. Leur position par rapport au LUMO et le fait qu'elles n'apparaissent pas pour $V < 0$ démontrent que les électrons (resp. les trous) transitent dans l'îlot pour $V > 0$ (resp. $V < 0$).

L'observation d'un spectre d'addition, qui suppose $\Gamma_1 < \Gamma_2$, et l'intensité élevée du courant alors que la pointe a été reculée sont toutefois surprenants (voir ci-dessous et chapitre 4). En outre, la multiplicité du premier groupe de pics à polarisation négative (attribué au niveau 1_{VB}) n'est pas reproductible, et est parfois impaire, alors que la dégénérescence d'un niveau est toujours paire. Les valeurs de U mesurées sont importantes, très supérieures à kT même à température ambiante. Des spectres d'addition équivalents ont également été mesurés sur des nanocristaux de CdSe par B. Alpers *et al.* [50,51] et sur des systèmes core/shell InAs/ZnSe par O. Millo *et al.* [52].

2.3.2 Spectres d'excitation des nanocristaux d'InAs

U. Banin *et al.* n'ont jamais observé de spectre d'excitation sur hexanedithiol/or sans doute parce que la barrière tunnel formée par la monocouche d'hexanedithiol est trop importante. D. Katz *et al.* [47] déposent directement les nanocristaux d'InAs sur une surface de graphite pour augmenter le couplage tunnel entre les nanocristaux et le substrat. La figure 2.5A représente les courbes $G(V)$ mesurées sur des nanocristaux de diamètre $d \sim 4$ nm environ, déposés sur hexanedithiol/or (paragraphe précédent et Fig. 2.3b, $R = 22 \text{ } \Omega$) et sur le graphite. Dans les deux cas, les auteurs ont reculé la pointe STM et supposent avoir atteint la limite $\eta \sim 1$. A polarisation positive, le doublet et le groupe de quatre pics observés sur hexanedithiol/or sont remplacés par deux pics uniques « s » et « p » sur le graphite. Ils ont été respectivement attribués aux électrons qui transitent dans l'îlot vide sur les niveaux $1S_e$ et $1P_e$ (spectre d'excitation, voir chapitre 1 paragraphe 1.3.1) [47]. Les pics observés à polarisation négative ont de même été attribués aux trous qui transitent dans l'îlot vide sur les niveaux ε_i^h . La largeur de la ZSC $\Delta V = E_g^{qp}/(e\eta)$, et l'écart $\Delta_{CB}/(e\eta)$ entre les pics s et p sont en bon accord avec le spectre d'addition mesuré sur hexanedithiol/or. Des spectres d'excitation mesurés sur d'autres nanocristaux sont représentés sur la figure 2.5B. La structure du spectre est reproductible pour $V > 0$, mais les résultats sont plus délicats à interpréter pour $V < 0$. Les niveaux ε_i^h sont en effet très denses (voir chapitre 3) et les conditions expérimentales très difficiles sur le graphite (les nanocristaux ne sont pas accrochés à la surface et sont entraînés par la pointe). En reculant progressivement la pointe, D. Katz *et al.* peuvent observer la transition entre un spectre d'addition et un spectre d'excitation sur un même nanocristal (Fig. 2.5C). Lorsque la pointe est « proche » du nanocristal ($\Gamma_1 \ll \Gamma_2$), un doublet est observé pour le

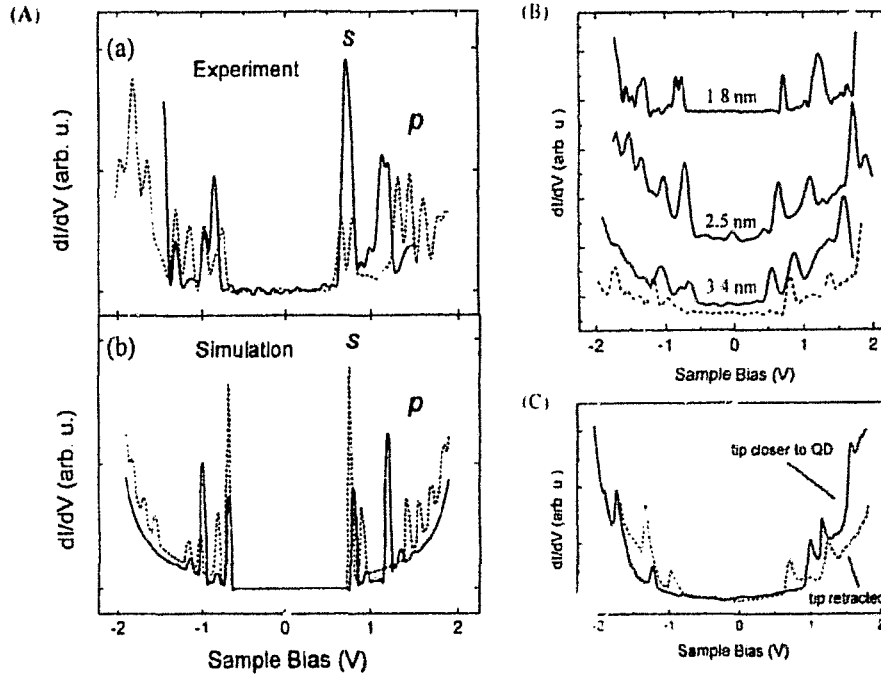


FIG. 2.5: (A) (a) Conductance différentielle $G(V) = dI(V)/dV$ mesurée sur un nanocristal d'InAs de rayon $R \approx 2$ nm environ ($T = 4.2$ K), déposé sur hexanedithiol or (ligne pointillée, spectre d'addition) et sur le graphite (ligne continue, spectre d'excitation). (b) Conductance différentielle calculée (avec un modèle plus simple que celui des chapitres 1 et 4). (B) Conductance différentielle $G(V)$ mesurée sur différents nanocristaux d'InAs (sur graphite) dont les rayons sont indiqués sur la figure. Les spectres ont été décalés verticalement et horizontalement pour positionner le centre de la ZSC à $V = 0$ V. (C) Transition entre un spectre d'addition (ligne continue) et un spectre d'excitation (ligne pointillée) pour un même nanocristal d'InAs de rayon $R = 2.5$ nm (sur graphite). Le spectre d'addition est observé lorsque la pointe est « proche » du nanocristal ($\Gamma_1 \ll \Gamma_2$, *tip closer to QD*) et le spectre d'excitation lorsque la pointe est « loin » du nanocristal ($\Gamma_1 \gg \Gamma_2$, *tip retracted*). D'après [47] : D. Katz, O. Millo, S.-H. Kan et U. Banin. Appl. Phys. Lett. **79**, 117 (2001).

LUMO $1S_e$ (addition), alors que lorsque la pointe est « loin » du nanocristal ($\Gamma_1 \gg \Gamma_2$), un pic unique est observé pour chacun des états $1S_e$ et $1P_e$ (excitation). Nous pouvons remarquer que la largeur de la ZSC diminue lorsque la pointe recule, puisque η augmente.

Au chapitre suivant, nous calculerons la structure électronique de nanocristaux d'InAs avec un modèle de liaisons fortes afin de valider l'interprétation des expériences décrites dans ce paragraphe.

2.4 Spectroscopie tunnel des nanocristaux de CdSe

Nous nous intéressons maintenant aux expériences de spectroscopie tunnel menées sur des nanocristaux de CdSe par E. Bakkers et D. Vanmaekelbergh [5, 48]. Les nanocristaux de CdSe sont synthétisés avec la méthode décrite au paragraphe 2.1. Ils sont saturés par

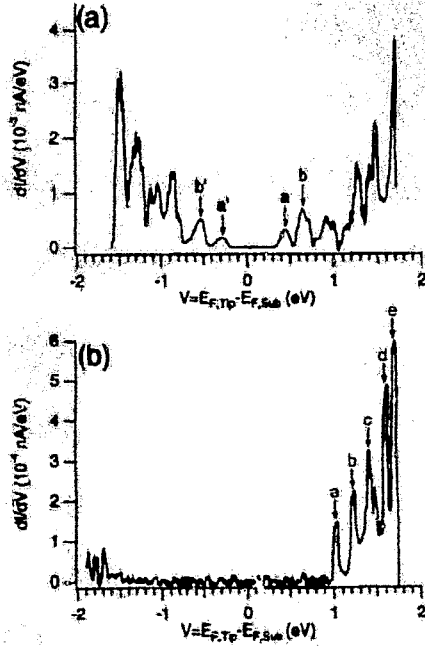


FIG. 2.6: Conductance différentielle $G(V)$ mesurée sur un nanocristal de CdSe de diamètre $d = 4.3 \pm 0.4$ nm accroché à une surface d'or par une monocouche de cyclohexylidene disulfide, pour deux points de polarisation (V_s , I_s) différents. (a) La pointe est « proche » du nanocristal ($V_s = 1.4$ V, $I_s = 150$ pA) (b) La pointe est « loin » du nanocristal ($V_s = 1.4$ V, $I_s = 5$ pA). D'après [48] : E. P. A. M. Bakkers et D. Vanmaekelbergh, Phys. Rev. B **62**, R7743 (2000).

une couche de trioctylphosphineoxyde, et accrochés à une surface d'or par une monocouche de cyclohexylidene disulfide. Le protocole suivi pour la spectroscopie tunnel est sensiblement le même que pour les nanocristaux d'InAs. La conductance différentielle $G(V)$ mesurée sur un nanocristal de diamètre $d = 4.3 \pm 0.4$ nm à $T = 4.2$ K est représentée sur la figure 2.6 pour deux points de polarisation (V_s , I_s) différents. Dans le premier cas ($V_s = 1.4$ V, $I_s = 150$ pA), la pointe est « proche » du nanocristal et $\eta \sim 1/2$. La largeur de la ZSC est beaucoup plus petite que la bande interdite de CdSe massif (1.85 eV), ce qui démontre que les électrons transitent sur les niveaux ε_i^e à polarisation positive et négative¹³. Ce régime, qui n'a pas été décrit au chapitre 1, apparaît lorsque $\eta \sim 1/2$ et/ou lorsque le niveau de Fermi ε_f est trop proche des niveaux de bande de conduction du nanocristal (voir chapitre 4). Les électrons transitent de la pointe STM dans l'îlot pour $V > 0$, et du substrat d'or dans l'îlot pour $V < 0$. Dans le second cas ($V_s = 1.4$ V, $I_s = 5$ pA), la pointe est « loin » du nanocristal et $\eta \sim 1$. Cette fois, les électrons (resp. les trous) transitent de la pointe STM dans l'îlot pour $V > 0$ (resp. $V < 0$). La courbe $G(V)$ mesurée est un spectre d'excitation du nanocristal de CdSe, car la barrière tunnel formée par la monocouche de cyclohexylidene disulfide est plus faible que celle formée par une monocouche d'hexanedithiol. A polarisation positive, le premier pic (a) de la figure 2.6b a notamment été attribué au LUMO ($1S_e$), le second pic (b) au niveau $1P_e$, le troisième pic (c) au niveau $1D_e$ presque 10 fois dégénéré, et le quatrième pic (d) au niveau $1F_e$ presque 14 fois dégénéré [48]. Les fonctions d'onde de ces deux derniers niveaux ont approximativement les symétries d et f . Le dernier pic (e) correspond enfin à un niveau de bande de conduction encore supérieur. L'écart entre les pics est directement proportionnel à la

¹³Il pourrait aussi s'agir des trous qui transitent sur les niveaux ε_i^h à polarisation positive et négative. Néanmoins, la séparation importante entre les pics de conductance n'est pas compatible avec l'écart très faible entre les niveaux de bandes de valence des nanocristaux (voir chapitres 3 et 4).

séparation entre les niveaux. Le courant pour $V < 0$ est très faible, sans doute parce que les barrières tunnel pour les trous sont beaucoup plus importantes que pour les électrons, desquels ils sont séparés par plus de 2 eV.

Conclusion

Contrairement à la spectroscopie optique, qui ne mesure que des transitions excitoniques, la spectroscopie tunnel permet d'accéder séparément aux états de bandes de valence et de bande de conduction. Le spectre d'addition permet de contrôler directement la dégénérescence des niveaux, alors que l'interprétation de la spectroscopie optique repose nécessairement sur un calcul des transitions excitoniques. Le spectre d'excitation permet de mesurer plus précisément la position des niveaux que le spectre d'addition, surtout si l'énergie d'addition U est grande devant l'écart entre niveaux successifs. Toutefois, la résolution de la spectroscopie tunnel reste inférieure à celle de la spectroscopie optique. La valeur exacte de η , même si elle est proche de 1, est notamment inconnue. La spectroscopie optique et la spectroscopie tunnel sont donc des techniques complémentaires qui apportent chacune des informations spécifiques sur la structure électronique des nanocristaux. Au prochain chapitre, nous calculerons la structure électronique des nanocristaux d'InAs et de CdSe et vérifierons si elle est compatible avec l'interprétation des expériences de spectroscopie tunnel présentées ici.

Bibliographie

- [1] L. E. Brus, J. Chem. Phys. **79**, 5566 (1983); J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
- [2] M. A. Kastner, Physics Today **46**, 24 (1993).
- [3] A. P. Alivisatos, Science **271**, 933 (1996).
- [4] C. B. Murray, D. J. Norris et M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993).
- [5] E. P. A. M. Bakkers, *Charge Transfer between Semiconductor Nanocrystals and a Metal* (Thèse de l'Université des Sciences d'Utrecht, Pays-Bas, 2000).
- [6] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller et H. Weller, J. Phys. Chem. **98**, 7665 (1994).
- [7] M. A. Olshavsky, A. N. Goldstein et A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. **112**, 9438 (1990).
- [8] A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng et A. P. Alivisatos, Appl. Phys. Lett. **69**, 1432 (1996).
- [9] O. I. Mičić, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, K. M. Jones et A. J. Nozik, J. Phys. Chem. **98**, 4966 (1994); O. I. Mičić, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs et N. Peyghambarian, J. Phys. Chem. **99**, 7754 (1995); O. I. Mičić et A. J. Nozik, J. Lumin. **70**, 95 (1996).
- [10] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold et J. R. Heath, J. Phys. Chem. **100**, 7212 (1996).
- [11] A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **100**, 13226 (1996).
- [12] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. DenBaars et P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993).
- [13] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André et O. Vatel, Appl. Phys. Lett. **64**, 196 (1994).
- [14] A. Kurtenbach, K. Eberl et T. Shitara, Appl. Phys. Lett. **66**, 361 (1995).
- [15] D. J. Eaglesham et M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. **64**, 1943 (1990).
- [16] MRS Bull. **23** (1998).
- [17] C. B. Murray, C. R. Kagan et M. G. Bawendi, Science **270**, 1335 (1995).
- [18] V. L. Colvin, M. C. Schlamp et A. P. Alivisatos, Nature **370**, 354 (1994).
- [19] V. L. Colvin, A. N. Goldstein et A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. **114**, 5221 (1992).
- [20] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [21] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin et A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **98**, 4109 (1994).
- [22] M. A. Hines et P. Guyot-Sionnest, J. Phys. Chem. **100**, 468 (1996).
- [23] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich et A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. **119**, 7019 (1997).

- [24] Y. W. Cao et U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9692 (2000).
- [25] N. C. Greenham, X. Peng et A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **54**, 17628 (1996).
- [26] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss et A. P. Alivisatos, *Science* **281**, 2013 (1998); W. C. W. Chan et S. Nie, *Science* **281**, 2016 (1998).
- [27] D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos et P. L. McEuen, *Nature* **389**, 699 (1997); D. L. Klein, P. L. McEuen, J. E. Bowen Katari, R. Roth et A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2574 (1996).
- [28] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich et A. P. Alivisatos, *Nature* **404**, 59 (2000); L. Manna, E. C. Scher et A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12700 (2000).
- [29] *Special Issue on Spectroscopy of Isolated and Assembled Semiconductor Nanocrystals*, *J. Lumin.* **70** (1996).
- [30] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2612 (1994).
- [31] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, A. L. Efros et M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3728 (1995).
- [32] D. J. Norris et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16338 (1996); D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16347 (1996); A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- [33] S. A. Empedocles, D. J. Norris et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3873 (1996).
- [34] M. Nirmal, B. O. Daboussi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris et L. E. Brus, *Nature* **383**, 802 (1996).
- [35] O. I. Micic, J. R. Sprague, Z. Lu et A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3150 (1996); O. I. Micic, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas et A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4904 (1997).
- [36] D. Betram, O. I. Micic et A. J. Nozik, *Phys. Rev. B* **57**, R4265 (1998).
- [37] U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich et A. P. Alivisatos, *Superlattices and Microstruct.* **22**, 559 (1997).
- [38] U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, W. Jaskolski, G. W. Bryant, A. L. Efros et M. Rosen, *J. Chem. Phys.* **109**, 2306 (1998).
- [39] C. R. Pidgeon et R. N. Brown, *Phys. Rev.* **146**, 575 (1966).
- [40] A. J. Williamson et A. Zunger, *Phys. Rev. B* **61**, 1978 (2000).
- [41] G. Allan, Y. M. Niquet et C. Delerue, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 639 (2000).
- [42] M. Lannoo, C. Delerue et G. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3415 (1995).
- [43] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina et A. L. Efros, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 100 (1993).
- [44] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz et O. Millo, *Nature* **400**, 542 (1999).
- [45] O. Millo, D. Katz, Y. Levi, Y. W. Cao et U. Banin, *J. Low. Temp. Phys.* **118**, 365 (2000).
- [46] O. Millo, D. Katz, Y. W. Cao et U. Banin, *Phys. Rev. B* **61**, 16773 (2000).
- [47] D. Katz, O. Millo, S.-H. Kan et U. Banin, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 117 (2001).
- [48] E. P. A. M. Bakkers et D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. B* **62**, R7743 (2000).

- [49] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy : Methods and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994)
- [50] B. Alpers, S. Cohen, I. Rubinstein et G. Hodes, Phys. Rev. B **52**, R17017 (1995).
- [51] B. Alpers, I. Rubinstein, G. Hodes, D. Porath et O. Millo, Appl. Phys. Lett. **75**, 1751 (1999).
- [52] O. Millo, D. Katz, Y. W. Cao et U. Banin, Phys. Rev. Lett. **86**, 5751 (2001).

Chapitre 3

Structure électronique des nanocristaux de semiconducteurs

Dans ce chapitre, nous calculons la structure électronique des nanocristaux de semiconducteurs avec une méthode de liaisons fortes semi-empirique. Au paragraphe 3.1, nous décrivons et comparons les différentes méthodes semi-empiriques existantes (méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, pseudopotentiels, liaisons fortes). Nous développons une nouvelle méthode de paramétrage et une nouvelle méthode de calcul des états propres qui nous permet d'appliquer les liaisons fortes à des nanocristaux de diamètres supérieurs à 10 nm. Au paragraphe 3.2, nous validons notre approche sur les nanocristaux de silicium. Nous comparons les résultats obtenus avec notre modèle de liaisons fortes à ceux obtenus avec les pseudopotentiels, la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, et l'approximation de la densité locale. Nous discutons en particulier les limites de la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dans les petits nanocristaux. Enfin, aux paragraphes 3.3 et 3.4, nous calculons la structure électronique des nanocristaux d'InAs et de CdSe présentés au chapitre 2. Dans le cas d'InAs, la bande interdite HOMO-LUMO et l'écart Δ_{CB} entre les niveaux de bande de conduction $1S_e$ et $1P_e$ sont en excellent accord avec la spectroscopie tunnel. Néanmoins, l'écart Δ_{VB} entre les niveaux de bandes de valence $1V_B$ et $2V_B$ est très inférieur à la valeur expérimentale...

3.1 La méthode des liaisons fortes semi-empirique

3.1.1 Les méthodes semi-empiriques

Considérons une nanostructure de semiconducteurs contenant N atomes occupant les positions $\mathbf{R}_i$ ($i = 1, \dots, N$). Nous admettons que sa structure électronique peut être décrite par un Hamiltonien à une particule $\mathcal{H}$ dont nous cherchons un petit nombre d'énergies propres $\epsilon_i^{e,h}$ et d'états propres $\psi_i^{e,h}$ au voisinage de la bande interdite :

$$\mathcal{H}|\psi_i^{e,h}\rangle = \epsilon_i^{e,h}|\psi_i^{e,h}\rangle \quad (3.1)$$

L'Hamiltonien $\mathcal{H}$ inclut l'effet « moyen » des interactions électroniques. Nous pouvons distinguer deux types de problèmes :

i) L'Hamiltonien $\mathcal{H}$ est inconnu et doit être calculé avec une méthode *ab-initio* telle que l'approximation de la densité locale (LDA¹) [1, 2]. La LDA construit $\mathcal{H}$ à partir de la densité électronique dans l'état fondamental et nécessite donc le calcul autocohérent² de tous les états occupés ψ_i^h . La durée du calcul est proportionnelle à N^3 . Par conséquent, la LDA ne peut être appliquée qu'à de petites boîtes quantiques (< 1000 atomes en tenant compte des symétries [3]) et n'est pas adaptée à l'étude des propriétés optiques ou des propriétés de transport de nanostructures réalistes. En outre, la LDA sous-estime la bande interdite des semiconducteurs, même si des corrections simples et systématiques sont possibles³.

ii) L'Hamiltonien $\mathcal{H}$ peut être raisonnablement approximé par l'Hamiltonien à une particule $\mathcal{H}_0$ du (ou des) matériau(x) massif(s) à l'intérieur de la nanostructure. C'est le cas par exemple dans un nanocristal de diamètre $d \gtrsim 1$ nm. Les méthodes *semi-empiriques* telles que la méthode « $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ » et la masse effective (EMA⁴) [5], les pseudopotentiels (PP) [6-8] et les liaisons fortes (TB⁵) [9-12] proposent chacune des approximations différentes pour $\mathcal{H}_0$, soit dans toute la première zone de Brillouin (PP, TB), soit au voisinage de points $\mathbf{k}$ spécifiques ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, EMA). Elles comportent un certain nombre de paramètres (masses effectives, intégrales de saut, pseudopotentiels...) qui sont ajustés sur les données expérimentales ou sur les structures de bandes *ab-initio*⁶. Ces paramètres sont ensuite transférés aux nanostructures ($\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$) auxquelles on applique des conditions aux limites appropriées. Seuls les quelques états ψ_i^e et ψ_i^h désirés sont alors directement calculés (voir paragraphe 3.1.3). Les méthodes semi-empiriques permettent d'étudier la structure électronique de boîtes quantiques bien plus grosses que les méthodes *ab-initio*. La qualité de la description de la structure de bandes du matériau massif et la pertinence des conditions aux limites appliquées dans les nanostructures sont les deux critères essentiels qui permettent de juger une méthode semi-empirique. Nous décrivons brièvement chacune des trois méthodes ci-dessus ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, TB, PP) et nous indiquons dans quelle mesure elles vérifient ces critères. Nous insisterons plus particulièrement sur la méthode des liaisons fortes, que nous utiliserons ensuite pour calculer la structure électronique des nanocristaux.

La méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ et la masse effective.

La méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ permet de reproduire les principales bandes d'un matériau massif cristallin au voisinage d'un point $\mathbf{k}_0$ particulier de la première zone de Brillouin

¹Abréviation de l'anglais *Local Density Approximation*, approximation de la densité locale.

²i.e. des approximations successives de $\mathcal{H}$ sont construites jusqu'à ce que la densité électronique calculée à partir de $\mathcal{H}$ soit égale à la densité électronique qui a servi à construire $\mathcal{H}$.

³La bande interdite LDA des semiconducteurs massifs (E_g^{LDA}) est inférieure à la bande interdite expérimentale (E_g^{exp}). En décalant les bandes de conduction LDA (ou les niveaux ε_i^e dans les boîtes quantiques) d'une quantité $\Delta = E_g^{\text{exp}} - E_g^{\text{LDA}}$, on obtient toutefois une structure électronique en bon accord avec l'expérience ou les méthodes *ab-initio* qui vont au-delà de la LDA, telles que la méthode GW [4].

⁴Abréviation de l'anglais *Effective Mass Approximation*, approximation de la masse effective.

⁵Abréviation de l'anglais *Tight-Binding*, liaisons fortes.

⁶Corrigées du problème de la bande interdite pour la LDA.

(PZB) [5, 13-16]. L'approximation de la masse effective est le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ le plus simple et le plus populaire. Elle est souvent utilisée dans les semiconducteurs pour décrire le voisinage du minimum de bande de conduction. Dans cette approximation, la bande de conduction est parabolique ($\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m_e^*)$, où la masse effective m_e^* est mesurée expérimentalement [14])⁷. Les modèles $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ quatre et six bandes sont couramment employés pour décrire les maxima de bandes de valence, et le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ huit bandes pour décrire simultanément les maxima de bandes de valence et le minimum de bande de conduction dans les semiconducteurs à gap direct. Dans les nanostructures, la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ substitue au réseau atomique un milieu continu caractérisé par des « potentiels de confinement » pour les électrons et pour les trous⁸ [5, 17-20]. La durée du calcul est donc indépendante du nombre d'atomes N et de la taille du système. C'est là un atout majeur de la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, qui a largement contribué à la compréhension des nanostructures de semiconducteurs. Elle décrit avec succès (entre autres) la physique du gaz d'électrons bidimensionnel (lasers à puits quantiques [17], transistors MOS, MESFET...) et des boîtes quantiques pas trop confinées (îlots contraints InAs/GaAs [18-20]...). Néanmoins, les modèles $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ précédents prédisent tous des énergies de confinement trop élevées dans les petits nanocristaux de semiconducteurs, parce que leur description du matériau massif est limitée (cf. la bande de conduction parabolique dans l'approximation de la masse effective) et parce qu'ils ne permettent pas d'appliquer des conditions aux limites réalistes (liaison chimique avec un ligand - voir paragraphe 3.2.4) [21].

Les pseudopotentiels

Pour des pseudopotentiels semi-empiriques [6-8, 22] locaux par exemple, l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_i v_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (3.2)$$

$v_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ est le pseudopotentiel « écranté⁹ » créé par l'atome de type α situé en $\mathbf{R}_i$. Ce pseudopotentiel est par exemple ajusté pour chaque type d'atome sur la structure électronique du matériau massif calculée en LDA [8]. La méthode des pseudopotentiels offre une excellente description de la structure de bandes du matériau massif dans toute la PZB, et permet d'appliquer des conditions aux limites arbitraires dans les nanostructures. Les états propres de $\mathcal{H}$ sont développés dans une large base d'ondes planes (~ 50 ondes

⁷Cette expression est valable pour un minimum de bande de conduction isotrope situé au centre de la première zone de Brillouin.

⁸L'approximation de la masse effective pour la bande de conduction d'un nanocristal homogène donne un résultat bien connu. Chaque fonction propre $\psi_i^c(\mathbf{r})$ de $\mathcal{H}$ est le produit de la fonction de Bloch du minimum de bande de conduction par une fonction enveloppe $\phi_i^c(\mathbf{r})$ lentement variable. Celle-ci est solution d'une équation de Schrödinger pour une particule de masse effective m_e^* dans un potentiel de confinement $V(\mathbf{r})$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta \phi_i^c(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \phi_i^c(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^c \phi_i^c(\mathbf{r})$$

$V(\mathbf{r}) = 0$ à l'intérieur et $V(\mathbf{r}) = V_0$ à l'extérieur du nanocristal. En général, la limite $V_0 = +\infty$ est considérée (modèle d'une particule dans un puits de potentiel infini).

⁹I.e. le potentiel créé par le noyau situé en $\mathbf{R}_i$ est écranté par les électrons du coeur et des bandes de valence.

planes par atome [22]). La durée du calcul reste donc assez longue (même avec la technique du paragraphe 3.1.3 [22]), aussi la méthode des pseudopotentiels n'a-t-elle jamais été appliquée à des nanocristaux de diamètre $d \gtrsim 5$ nm ($N \sim 2000$ atomes) [23-25].

Les liaisons fortes

Les états propres ψ de $\mathcal{H}$ sont recherchés sous la forme d'une *combinaison linéaire d'orbitales atomiques* [9-12] :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i,\alpha} c_{i\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

$\phi_{i\alpha}$ est l'orbitale atomique α ($\alpha = 1, \dots, m$)¹⁰ centrée sur l'atome situé en $\mathbf{R}_i$. L'équation aux valeurs propres $\mathcal{H}|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle$ se met sous forme matricielle :

$$H\Psi = \varepsilon S\Psi \quad (3.4)$$

Ψ est le vecteur des $n = Nm$ coefficients $c_{i\alpha}$. H est la matrice $n \times n$ de l'Hamiltonien :

$$H_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i\alpha} | \mathcal{H} | \phi_{j\beta} \rangle = E_{i\alpha} \text{ est « l'énergie de l'orbitale } \alpha \text{ de l'atome } i \text{ »}. \quad (3.5a)$$

$$H_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i\alpha} | \mathcal{H} | \phi_{j\beta} \rangle \text{ est une « intégrale de saut »}. \quad (3.5b)$$

S est la matrice $n \times n$ de recouvrement :

$$S_{i\alpha,j\beta} = \langle \phi_{i\alpha} | \phi_{j\beta} \rangle \quad (3.5c)$$

L'utilisation d'une base localisée dans l'espace réel plutôt que d'une base d'ondes planes permet de faire les simplifications suivantes [10] :

i) *Base minimale* : les bandes de valence et les bandes de conduction les plus basses des semiconducteurs sont habituellement décrites par l'hybridation de l'orbitale s et des trois orbitales p de la dernière couche atomique de l'anion et du cation (modèle « sp^3 »). L'introduction des cinq orbitales d (modèle « sp^3d^5 ») et éventuellement d'une orbitale s supplémentaire (modèle « $sp^3d^5s^*$ ») permet d'améliorer *si nécessaire* la qualité des bandes de conduction, au prix d'un effort numérique plus important. Les orbitales du modèle de liaisons fortes peuvent différer des orbitales de l'atome isolé (seule la symétrie angulaire s, p, d des orbitales est imposée).

ii) *Portée finie du modèle* : les orbitales étant localisées, les intégrales $H_{i\alpha,j\beta}$ et $S_{i\alpha,j\beta}$ diminuent rapidement avec la distance entre les atomes i et j . Par conséquent, la portée du modèle est limitée aux premiers, seconds, ou troisièmes voisins ($H_{i\alpha,j\beta} = S_{i\alpha,j\beta} = 0$ au-delà). Les matrices H et S sont « creuses » (elles comportent un très grand nombre de zéros).

Souvent, nous ferons également les simplifications suivantes :

iii) *Orthogonalité* : en principe, il est toujours possible, en utilisant un procédé d'orthogonalisation de Löwdin par exemple [26], de construire des orbitales $\phi_{i\alpha}$ orthogonales ($S_{i\alpha,j\beta} = \delta_{i,j}\delta_{\alpha,\beta}$ soit $S = I$).

¹⁰Le nombre d'orbitales m par atome peut dépendre du type d'atome.

iv) Abandon des termes à trois centres : avec un Hamiltonien $\mathcal{H}$ de la forme 3.2, les intégrales de saut $H_{i\alpha,j\beta}$ s'expriment en fonction des $\langle \phi_{i\alpha} | v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) | \phi_{j\beta} \rangle$. Dans l'approximation à deux centres, les termes pour lesquels i, j , et k sont tous différents sont abandonnés, ce qui permet certaines simplifications dans l'écriture des intégrales de saut [10].

Les éléments de matrice $H_{i\alpha,j\beta}$ et $S_{i\alpha,j\beta}$ restants peuvent s'exprimer en fonction d'un petit nombre de paramètres indépendants qui sont ajustés sur la structure de bandes du matériau massif (voir annexe B). *L'ajustement des paramètres ne nécessite, ni ne fournit l'expression de la partie radiale des orbitales $\phi_{i\alpha}$ qui demeure inconnue* (paragraphe 3.1.2). La méthode des liaisons fortes décrit raisonnablement les principales bandes du matériau massif dans toute la PZB, mais les masses effectives de bandes de valence et de bande de conduction sont souvent incorrectes. Elle permet d'appliquer des conditions aux limites réalistes dans les nanostructures. Dans les petits nanocristaux, elle donne en général des résultats équivalents aux pseudopotentiels et à la LDA (corrigée du problème de la bande interdite - voir paragraphe 3.2.3) [27-29]. D'un point de vue numérique, elle est cependant moins exigeante que les pseudopotentiels, car la base est plus petite et la matrice H creuse (voir paragraphe 3.1.3). Toutefois, la méthode des liaisons fortes n'avait jamais été appliquée à des nanocristaux de diamètre $d \gtrsim 5$ nm, pour deux raisons essentielles : i) il faut disposer d'une technique numérique qui permette de calculer rapidement quelques énergies et états propres d'un Hamiltonien H de grande dimension et ii) la qualité de la plupart des modèles de liaisons fortes est insuffisante pour traiter des problèmes peu confinés (masses effectives incorrectes). *Au début de ce travail, seule la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ permettait donc de calculer la structure électronique de nanocristaux de diamètre $d \gtrsim 5$ nm. La précision de la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dans les nanocristaux a cependant souvent été remise en question* [21].

Nous nous proposons donc d'étendre la méthode des liaisons fortes à toute la gamme $1 \leq d \leq 15$ nm ($N \sim 100000$ atomes). D'une part, nous avons développé une nouvelle méthode de paramétrage qui améliore la qualité des modèles de liaisons fortes et permet de traiter les problèmes peu confinés (paragraphe 3.1.2). Nous avons appliqué cette méthode au silicium (paragraphe 3.2) [30], au germanium [31], à InAs (paragraphe 3.3) et à CdSe (paragraphe 3.4). D'autre part, nous avons adapté aux liaisons fortes une technique numérique proposée par Wang et Zunger [32] (« *folded spectrum method* », méthode du spectre replié) qui permet de calculer rapidement quelques énergies et états propres d'un nanocristal (paragraphe 3.1.3). Nous avons comparé les résultats obtenus avec notre modèle de liaisons fortes dans les nanocristaux de silicium à ceux obtenus avec d'autres méthodes semi-empiriques ou *ab-initio* (paragraphe 3.2.3). Nous discutons en particulier la précision de la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ au paragraphe 3.2.4.

3.1.2 Ajustement des paramètres de liaisons fortes

En général, les paramètres de liaisons fortes sont ajustés sur une structure de bandes $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ du matériau massif pour un ensemble de points $\mathbf{k}$ répartis dans toute la PZB (les points de haute symétrie et quelques points le long des axes reliant ces derniers) [33-36]. Les énergies $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ sélectionnées sont mesurées ou calculées avec une méthode *ab-initio*¹¹.

¹¹ Corrigée si nécessaire du problème de la bande interdite...

L'écart quadratique moyen :

$$\sigma_\varepsilon^2 = \sum_{n,k} \alpha_{n,k} (\varepsilon_{n,k}^{\text{TB}} - \varepsilon_{n,k})^2 \quad (3.6)$$

entre la structure de bandes de liaisons fortes $\varepsilon_{n,k}^{\text{TB}}$ et la structure de bandes de référence $\varepsilon_{n,k}$ est ensuite minimisé par rapport aux paramètres de liaisons fortes avec une méthode de gradients conjugués (voir annexe C) [37, 38] ou une méthode de « recuit simulé » (*simulated annealing*) [37]. La méthode du recuit simulé est plus lente que la méthode des gradients conjugués mais elle évite en principe d'être piégée par un minimum local de σ_ε^2 . Les coefficients $\alpha_{n,k}$ ($\sum_{n,k} \alpha_{n,k} = 1$) permettent de privilégier la description de certaines parties de la structure de bandes, comme le voisinage de la bande interdite par exemple. La structure de bandes de liaisons fortes ainsi obtenue est raisonnable, avec une erreur quadratique distribuée dans toute la PZB. Cependant, les masses effectives de bandes de valence et de bande de conduction de la plupart des modèles de liaisons fortes sont incorrectes [33–35]. Bien que les résultats calculés avec ces modèles soient généralement satisfaisants dans les petits nanocristaux, très confinés, ils ne convergent pas vers ceux calculés avec la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dans les grandes nanostructures.

Pour résoudre ce problème, nous avons introduit une nouvelle méthode de paramétrage [30]. Nous ajustons les paramètres de liaisons fortes sur une sélection d'énergies $\varepsilon_{n,k}$ et sur les masses effectives expérimentales m_i^* de bandes de valence et de bande de conduction. Nous minimisons pour cela l'écart quadratique moyen :

$$\sigma^2 = \sigma_\varepsilon^2 + K_m \sum_i \beta_i (m_i^{\text{TB}} - m_i^*)^2 \quad (3.7)$$

où $\sum_i \beta_i = 1$. Notez que K_m s'exprime en eV^2 (pour des masses en unités de m_0 , masse de l'électron libre). La structure de bandes est d'abord optimisée sans ajuster les masses effectives ($K_m = 0$). Ensuite, K_m est progressivement augmenté. Les masses effectives du modèle de liaisons fortes s'améliorent au détriment du reste de la structure de bandes qui se dégrade (i.e. σ_ε^2 croît). Les paramètres de liaisons fortes résultent d'un compromis entre la qualité des masses effectives et celle des énergies $\varepsilon_{n,k}^{\text{TB}}$, obtenu notamment en se donnant une valeur maximale pour σ_ε^2 (par exemple 10% de plus que sa valeur initiale pour $K_m = 0$).

Les paramètres de liaisons fortes sont ensuite transférés aux nanocristaux. Les liaisons pendantes à la surface des nanocristaux sont en général saturées par des atomes d'hydrogène décrits par leur orbitale $1s$, afin d'éviter l'apparition d'états de surface dans la bande interdite. Les éléments de la matrice entre cette orbitale $1s$ et celles des matériaux semiconducteurs peuvent éventuellement être ajustés sur la structure électronique de molécules simples (par exemple SiH_4 dans le cas du silicium). Nous allons maintenant expliquer comment calculer les états propres des nanocristaux.

3.1.3 Calcul de la structure électronique des nanocristaux

La dimension de l'Hamiltonien H d'un nanocristal contenant $N \sim 100000$ atomes est $n \sim 400000$ dans une base sp^3 , qui contient 4 orbitales par atome (sans spin). Heureu-

sement, la matrice H est creuse, et seules la position et la valeur des $n_{el} \propto n$ éléments¹² non nuls de H (ou d'un des deux triangles inférieur ou supérieur) sont stockées en mémoire [37, 39]. Nous ne cherchons qu'un petit nombre d'énergies propres $\varepsilon_i^{e,h}$ et d'états propres $\psi_i^{e,h}$ de H au voisinage de la bande interdite. Les méthodes de diagonalisation « standard » (factorisation QR...) [39] permettent de calculer l'ensemble du spectre de H (bibliothèque LAPACK par exemple [40]). Elles ne sont adaptés qu'à de petits Hamiltoniens de dimension $n \lesssim 3000$. En effet, le temps de calcul est proportionnel à n^3 et ces méthodes effectuent des transformations qui nécessitent le stockage de tous les éléments de H . Aussi avons nous adapté aux liaisons fortes la méthode du spectre replié (« *folded spectrum method* »), qui permet de calculer rapidement¹³ les états cherchés en n'effectuant que des produits matrice-vecteur [32]. Nous introduisons le quotient de Rayleigh :

$$R(\psi) = \frac{\langle \psi | H'^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{où } H' = H - \sigma I \quad (3.8)$$

$R(\psi)$ possède une infinité de minima équivalents tous multiples du vecteur propre normé ψ_1 de H associé à la valeur propre ε_1 la plus proche de σ : le spectre de H a été replié autour de σ sur le spectre de $H'^2 = (H - \sigma I)^2$. Pour trouver ψ_1 , nous minimisons R avec une méthode de gradients conjugués préconditionnés (voir annexe C) [37-39, 41]. C'est une méthode itérative qui procède par améliorations successives d'un vecteur d'essai ψ . La matrice H n'apparaît à chaque itération que dans des produits matrice-vecteur. En plaçant σ dans la bande interdite au voisinage des bandes de valence ou de la bande de conduction du semiconducteur, nous pouvons accéder directement aux états ψ_i^v ou ψ_i^c . Lorsque nous avons trouvé ε_1 et ψ_1 , nous cherchons ψ_2 dans le sous espace orthogonal à ψ_1 , puis ψ_3 dans le sous espace orthogonal à ψ_1 et ψ_2 , etc... Idéalement, le nombre d'itérations, donc le nombre de produits matrice-vecteur nécessaires pour trouver m états propres ne dépend pas de la dimension de l'Hamiltonien¹⁴. Le temps de calcul (pour m fixé) est donc proportionnel à la durée d'un produit matrice-vecteur¹⁵, c'est à dire proportionnel¹⁶ à n .

L'Hamiltonien sans couplage spin-orbite des nanocristaux est réel symétrique. Le couplage spin-orbite (voir annexe B) double la dimension de l'Hamiltonien (utilisation d'une base avec spin) qui devient complexe hermitique. Il multiplie par quatre (au moins) le temps de calcul, alors qu'il n'a quasiment aucun effet sur les niveaux de bande de conduction ε_i^c . Si nous cherchons moins d'une vingtaine d'états propres du nanocristal, nous appliquons directement la méthode du spectre replié à l'Hamiltonien avec couplage spin-

¹²Chaque ligne de H contient au plus $l_{\max}$ éléments non nuls, où $l_{\max}$ ne dépend que de la portée du modèle. H contient donc au plus $n \times l_{\max}$ éléments non nuls.

¹³La méthode des gradients conjugués s'est révélée beaucoup plus efficace que la célèbre méthode de Lanczos [39, 42]. Cette dernière, appliquée à la matrice $H'^2 = (H - \sigma I)^2$, converge très lentement et consomme beaucoup de ressources mémoire. La méthode de Lanczos appliquée à la matrice $H'^{-1} = (H - \sigma I)^{-1}$ converge plus rapidement. Elle nécessite cependant le calcul de la décomposition LDL^T de la matrice H' (voir annexe C), impossible à réaliser pour des matrices H d'une telle dimension.

¹⁴Ce qui en pratique n'est pas le cas : le nombre d'itérations croît lentement avec la dimension de l'Hamiltonien, car le préconditionnement n'est pas suffisamment efficace.

¹⁵Le nombre d'opérations nécessaires pour réaliser un produit matrice-vecteur est proportionnel à n_{el} donc à n pour une matrice creuse, et non à n^2 comme pour une matrice quelconque.

¹⁶Il est proportionnel à $n \ln n$ (transformée de Fourier rapide) pour les pseudopotentiels semi-empiriques [22].

orbite. Dans le cas contraire (voir par exemple Fig. 3.9), nous traitons le couplage spin-orbite *a posteriori*, avec une méthode variationnelle. Nous calculons tout d'abord N_{BV} états propres ψ_i^h et éventuellement N_{BC} états propres ψ_i^e de l'Hamiltonien sans couplage spin-orbite. Nous diagonalisons ensuite l'Hamiltonien avec couplage spin-orbite dans la base formée par les $2(N_{BV} + N_{BC})$ états $\{|\psi_i^h \uparrow\rangle, |\psi_i^h \downarrow\rangle, |\psi_i^e \uparrow\rangle, |\psi_i^e \downarrow\rangle\}$, où $\uparrow$ et $\downarrow$ sont les états du spin. La convergence est rapide, même pour des états ψ_i^h excités.

Pour calculer un très grand nombre d'états propres ψ_i^h ou ψ_i^e de l'Hamiltonien sans couplage spin-orbite, nous construisons d'abord une base pour chacune des représentations irréductibles du groupe de symétrie du nanocristal [43]. L'Hamiltonien est bloc-diagonal dans cette base (théorème de Wigner). Pour un nanocristal sphérique ou cubique de structure blende ou diamant (symétrie T_d), il y a ainsi un bloc pour la représentation A_1 , un pour la représentation A_2 , deux blocs équivalents pour la représentation E , trois blocs équivalents pour la représentation T_1 et trois pour la représentation T_2 . Nous cherchons quelques états propres d'un unique bloc pour chaque représentation (soit avec LAPACK pour les petits blocs, soit avec la méthode du spectre replié), desquels nous déduisons les états propres des autres blocs équivalents. Plusieurs centaines de niveaux ε_i^e ou ε_i^h peuvent ainsi être calculés très rapidement.

Nous avons appliqué les méthodes des paragraphes 3.1.2 et 3.1.3 au silicium [30], au germanium¹⁷ [31], à InAs et à CdSe. Nous ne présentons ici que le cas du silicium (paragraphe 3.2), sur lequel nous avons mené l'étude la plus complète, et les cas d'InAs (paragraphe 3.3) et de CdSe (paragraphe 3.4), pour discuter les expériences de spectroscopie tunnel du chapitre 2. Nous confronterons nos résultats pour les nanocristaux de silicium à ceux calculés avec la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, les pseudopotentiels et la LDA aux paragraphes 3.2.3 et 3.2.4.

3.2 Structure électronique des nanocristaux de silicium

3.2.1 Modèle de liaisons fortes

Le silicium est un semiconducteur à gap indirect ($E_g^{\text{ind}} = 1.17$ eV) qui cristallise dans la structure diamant de paramètre $a = 5.431$ Å [44]. Les maxima de bandes de valence sont situés au centre de la PZB (point Γ), et les six minima équivalents de bande de conduction le long des axes ΓX (directions $[100]$ du cube et équivalentes). Les premiers sont caractérisés par les paramètres de Luttinger¹⁸ γ_1 , γ_2 et γ_3 , et les seconds par les masses effectives longitudinale (m_l , axe ΓX) et transverse m_t^* (Tab. 3.1). Les maxima de bandes de

¹⁷Les paramètres de liaisons fortes du germanium sont toutefois reportés dans l'annexe B avec ceux du silicium, d'InAs et de CdSe.

¹⁸Les masses effectives de trous lourds (m_{hh}^*) et de trous légers (m_{lh}^*) dans les directions $[100]$ et $[111]$ s'expriment en fonction des paramètres de Luttinger :

$$\begin{aligned} m_{hh}^*[100] &= \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_2}, & m_{lh}^*[100] &= \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma_2} \\ m_{hh}^*[111] &= \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_3}, & m_{lh}^*[111] &= \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma_3} \end{aligned}$$

m_0 est la masse de l'électron libre.

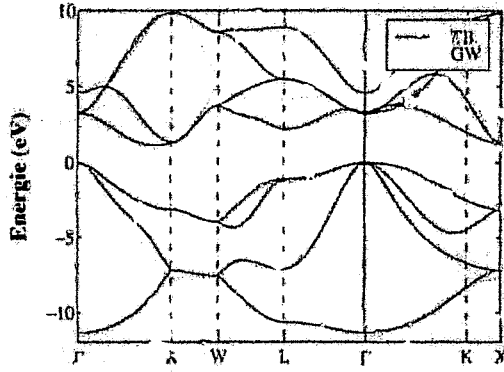


FIG. 3.1: Structure de bandes GW [46] et liaisons fortes (TB, modèle sp^3 orthogonal troisièmes voisins trois centres) du silicium massif. Les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin sont indiqués.

valence et les minima de bande de conduction du silicium sont très anisotropes ($m_l^*/m_t^* \simeq 5$, $\gamma_2 \ll \gamma_1$) et difficiles à reproduire en liaisons fortes (les masses effectives de bande de conduction et les paramètres de Luttinger sont mal donnés par la plupart des modèles [33–35]). Le silicium constitue donc un candidat idéal pour valider la méthode de paramétrage proposée au paragraphe 3.1.2. Il présente en outre un grand intérêt technologique.

Le modèle de liaisons fortes sp^3 orthogonal troisièmes voisins trois centres de Tserbak et al. [35] représentait l'une des meilleures descriptions du silicium massif disponible au début de ce travail. Cependant, les masses effectives de bande de conduction et les paramètres de Luttinger de la référence [35] sont incorrects bien que la structure de bandes soit dans l'ensemble satisfaisante (notamment $m_l^* = 0.567 m_0$ et $\gamma_2 = 1.233$). Nous avons donc calculé de nouveaux paramètres pour ce modèle, reportés dans la table B.1 de l'annexe B. Ces paramètres sont ajustés avec la méthode du paragraphe 3.1.2 sur la structure de bandes de la figure 3.1 calculée avec la méthode GW (la plus performante à l'heure actuelle) [4, 45, 46] et sur les masses effectives expérimentales de bande de conduction et de bandes de valence (déduites des paramètres de Luttinger¹⁸) de la table 3.1. La structure de bandes calculée avec nos paramètres (Fig. 3.1) ressemble beaucoup à celle de la référence [35]; néanmoins nous avons considérablement amélioré la description des maxima de bandes de valence et des minima de bande de conduction. Les masses effectives de bande de conduction et les paramètres de Luttinger (Tab. 3.1) sont maintenant très satisfaisants (en particulier m_l^* et γ_2), tandis les bandes de valence les plus hautes et la

	Exp.	TB
Bande interdite :		
E_g^{ind}	1.170	1.149 eV
Masses effectives BC :		
m_l^*	0.916	0.918 m_0
m_t^*	0.191	0.191 m_0
Paramètres de Luttinger :		
γ_1	4.270	4.271
γ_2	0.320	0.408
γ_3	1.458	1.432

TAB. 3.1: Comparaison entre les valeurs de liaisons fortes (TB) et les valeurs expérimentales (Exp.) [44] de la bande interdite indirecte (0.832 eV), des masses effectives de bande de conduction (BC) et des paramètres de Luttinger du silicium.

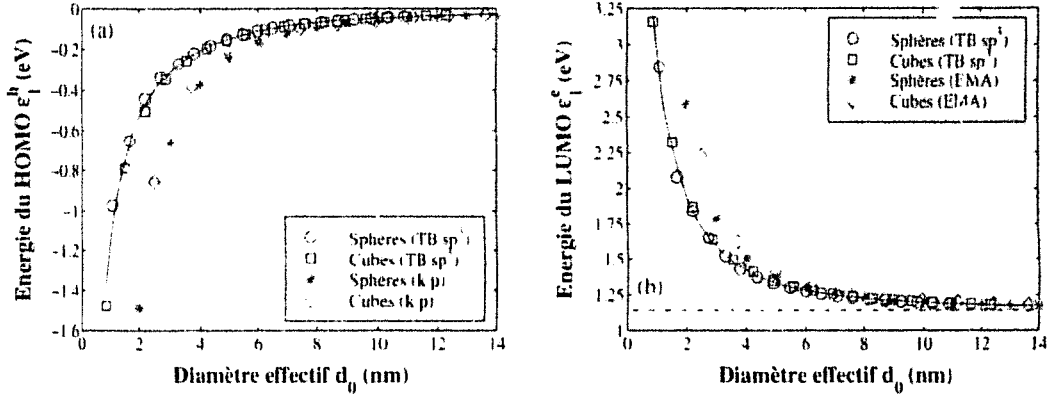


FIG. 3.2: Energies du HOMO (a) et du LUMO (b) de nanocristaux sphériques et cubiques de silicium de diamètres effectifs d_0 calculées avec le modèle de liaisons fortes (TB) du paragraphe 3.2.1, et avec un modèle $k \cdot p$ 6 bandes (HOMO) ou dans l'approximation de masse effective anisotrope (EMA, LUMO). La ligne pointillée sur la figure (b) indique la bande interdite de liaisons fortes du silicium massif ($E_g^{mf} = 1.143$ eV). La ligne continue est un ajustement sur les résultats de liaisons fortes (sphères + cubes) réalisée avec l'expression 3.10.

bande de conduction la plus basse sont bien reproduites dans presque toute la PZB. Les bandes de conduction les plus hautes ne peuvent pas être correctement reproduites par un modèle sp^3 , mais ont peu d'influence sur la structure électronique des nanocristaux au voisinage de la bande interdite. C'est à notre connaissance la meilleure description du silicium massif jamais obtenue avec un modèle de liaisons fortes sp^3 .

Les liaisons pendantes à la surface des nanostructures de silicium sont saturées par des atomes d'hydrogène décrits par leur orbitale $1s$. Les paramètres de liaisons fortes Si-H premiers voisins deux centres, reportés dans le tableau B.1 de l'annexe B, sont ajustés sur la bande interdite excitonique expérimentale [47] et sur le transfert de charge LDA [48] dans la molécule SiH_4 . Nous testons maintenant ce modèle de liaisons fortes en calculant la structure électronique de nanocristaux de silicium et en la comparant à celle obtenue avec d'autres méthodes semi-empiriques ou *ab-initio*.

3.2.2 Structure électronique des nanocristaux

Nous calculons la structure électronique de nanocristaux de silicium sphériques (diamètre d) ou cubiques (côté l , faces $(100) \times (010) \times (001)$) saturés par l'hydrogène avec le modèle de liaisons fortes du paragraphe précédent. Le couplage spin-orbite est pris en compte. d et l sont définis de sorte que le volume de la sphère ou du cube soit égal au volume total $V = Na^3/8$ occupé par les N atomes de silicium du nanocristal ($V_{at} = a^3/8$ le volume moyen occupé par un atome de silicium dans la structure diamant) :

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3 = N \frac{a^3}{8} \Rightarrow d = a \left(\frac{3}{4\pi} N\right)^{1/3} = 0.337 N^{1/3} \text{ (nm)} \quad (3.9a)$$

$$l^3 = N \frac{a^3}{8} \Rightarrow l = \frac{a}{2} N^{1/3} = 0.272 N^{1/3} \text{ (nm)} \quad (3.9b)$$

3.2. Structure électronique des nanocristaux de silicium

	K_v		a_v		b_v	
Sphères	6.234	eV.nm ²	3.391	nm	1.412	nm ²
Cubes	3.967	eV.nm ²	2.418	nm	0.522	nm ²
	K_c		a_c		b_c	
Sphères	5.844	eV.nm ²	1.274	nm	0.905	nm ²
Cubes	4.401	eV.nm ²	1.138	nm	0.889	nm ²

TAB. 3.2: Paramètres K_v , a_v et b_v du HOMO (Eqns. 3.10) et paramètres K_c , a_c et b_c du LUMO pour des nanocristaux de silicium sphériques (diamètre $x = d$) et cubiques (côté $x = l$).

Nous calculons également la structure électronique des nanocristaux avec un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ six bandes¹⁹ (bandes de valence) [14] et dans l'approximation de la masse effective anisotrope²⁰ (bande de conduction). Nous avons supposé que les nanocristaux étaient entourés par une barrière de potentiel infinie²¹, et nous avons utilisé les masses effectives de bande de conduction et les paramètres de Luttinger du modèle de liaisons fortes afin de pouvoir comparer entre elles les deux méthodes. Les résultats obtenus avec les masses effectives et les paramètres de Luttinger expérimentaux sont sensiblement équivalents.

Les énergies du HOMO ε_1^v et du LUMO ε_1^c de nanocristaux sphériques et cubiques de silicium sont représentées sur la figure 3.2 en fonction de leur diamètre effectif d_0 . Le diamètre effectif d_0 d'un nanocristal est égal au diamètre de la sphère de même volume que ce nanocristal²² ($d_0 = d$ pour les sphères et $d_0 = l(6/\pi)^{1/3}$ pour les cubes). Il permet de comparer entre eux des nanocristaux de formes différentes. Les énergies de confinement du HOMO ($\Delta E_{\text{HOMO}} = -\varepsilon_1^v$) et du LUMO ($\Delta E_{\text{LUMO}} = \varepsilon_1^c - E_g^{\text{ind}}$) sont du même ordre de grandeur et augmentent lorsque la taille des nanocristaux diminue. Elles dépendent essentiellement du volume des nanocristaux et assez peu de leur forme (tant que celle-ci n'est pas trop allongée [51]). Dans les petits nanocristaux, les énergies de confinement prédites par la masse effective et le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ six bandes sont très supérieures à celles prédites par le modèle de liaisons fortes, pour des raisons qui seront discutées au paragraphe 3.2.4. Les énergies du HOMO et du LUMO du modèle de liaisons fortes sont très bien reproduites dans la gamme 1-15 nm par les expressions suivantes :

$$\varepsilon_1^v(x) = \frac{-K_v}{x^2 + a_v x + b_v} \quad (3.10a)$$

$$\varepsilon_1^c(x) = \frac{K_c}{x^2 + a_c x + b_c} + E_g^{\text{ind}} \quad (3.10b)$$

x est la dimension caractéristique des nanocristaux (diamètre d des sphères ou côté l des cubes) ; $K_{c,v}$, $a_{c,v}$ et $b_{c,v}$ sont des paramètres ajustables. Les expressions 3.10 se comportent

¹⁹Ce modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ six bandes tient compte du couplage spin-orbite et de l'anisotropie des bandes de valence.

²⁰Les six minima de bande de conduction sont supposés indépendants.

²¹Les fonctions enveloppe sont développées dans une base d'éléments finis sur un maillage parallélépipédique (3D) non uniforme [49]. Comme dans le cas des liaisons fortes, les fonctions propres sont recherchées avec une méthode de gradients conjugués préconditionnés [50].

²² d_0 est donc toujours donné par l'équation 3.9a quelle que soit la forme du nanocristal.

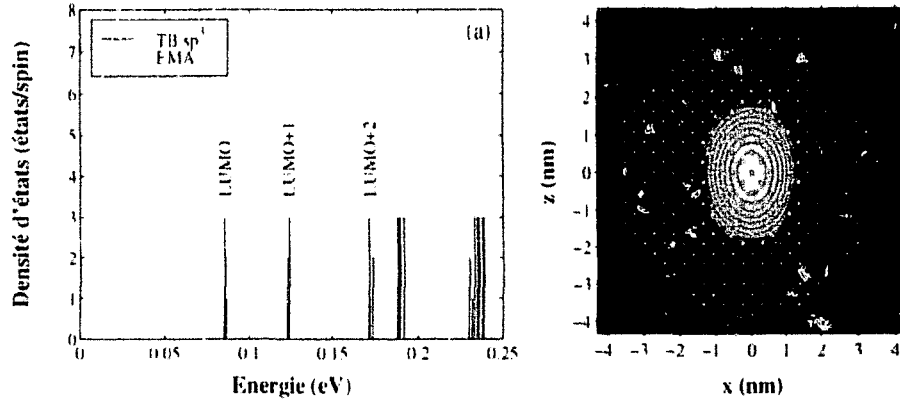


FIG. 3.3: (a) Densité d'états ε_i^e dans une sphère de silicium de diamètre $d = 7.61$ nm, calculée en liaisons fortes *sans* couplage spin-orbite et dans l'approximation de la masse effective. Les énergies sont mesurées par rapport au bas de bande de conduction du silicium massif. Les trois groupes (respectivement notés « LUMO », « LUMO + 1 » et « LUMO + 2 ») de trois niveaux 3, 2 et 1 fois dégénérés (TB) correspondent respectivement aux trois premiers niveaux six fois dégénérés calculés dans l'approximation de la masse effective. (b) Enveloppe du carré du module d'une des fonctions d'onde du LUMO trois fois dégénéré²³. Les axes x et z sont les directions [100] et [001]. Les points blancs représentent des atomes de silicium, et les points noirs des atomes d'hydrogène.

correctement comme $1/x^2$ dans les grands nanocristaux, à l'inverse de la forme $\varepsilon(x) = \pm K/x^\alpha$ habituellement utilisée. Les paramètres $K_{c,r}$, $a_{c,r}$ et $b_{c,r}$ pour les nanocristaux sphériques et cubiques de silicium sont reportés dans le tableau 3.2. Les valeurs de $K_{c,r}$, $a_{c,r}$ et $b_{c,r}$ pour des films et des fils de silicium d'orientations différentes sont données dans la référence [30].

La structure des niveaux de bande de conduction des nanocristaux de silicium est très particulière car le bas de bande de conduction est dégénéré dans la première zone de Brillouin (six minima équivalents). La figure 3.3a représente la densité d'états ε_i^e dans une sphère de silicium de diamètre $d = 7.61$ nm, calculée en liaisons fortes *sans* couplage spin-orbite et dans l'approximation de la masse effective. Les énergies sont mesurées par rapport au bas de bande de conduction du silicium massif. Dans l'approximation de la masse effective, les niveaux ε_i^e sont six fois dégénérés (sans spin) car les six minima de bande de conduction restent équivalents dans la sphère et sont supposés indépendants. Les couplages entre minima de bande de conduction séparent ces niveaux en liaisons fortes. Trois groupes (respectivement notés « LUMO », « LUMO + 1 » et « LUMO + 2 ») de trois niveaux 3, 2 et 1 fois dégénérés sont notamment bien visibles sur la figure 3.3a, qui correspondent respectivement aux trois premiers niveaux six fois dégénérés calculés dans l'approximation de la masse effective. L'ordre des niveaux à l'intérieur d'un même groupe change d'un nanocristal à l'autre. La largeur du groupe du LUMO varie de 0.1 meV dans un nanocristal de diamètre $d = 10.32$ nm à 68 meV dans un nanocristal de diamètre

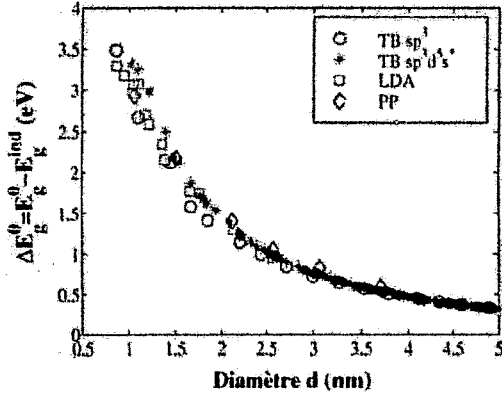


FIG. 3.4: Comparaison entre notre modèle de liaisons fortes sp^3 et un modèle de liaisons fortes $sp^3 d^5 s^*$ [36,52], les pseudopotentiels semi-empiriques (PP) [23] et la LDA [3], pour des petits nanocristaux de silicium sphériques hydrogénés. $\Delta E_g^0 = E_g^0 - E_g^{ind}$ est représenté en fonction du diamètre d des nanocristaux.

$d = 1.85$ nm. L'enveloppe du carré du module d'une des fonctions d'onde²³ du groupe du LUMO est représentée sur la figure 3.3b. C'est un ellipsoïde perpendiculaire à l'axe ΓX d'une paire de minima de bande de conduction (ceux situés sur l'axe $x = [100]$ sur la figure 3.3b). L'extension de la fonction d'onde est en effet plus important dans les directions de la masse effective transverse que dans la direction de la masse effective longitudinale, où il faut confiner plus pour atteindre un énergie donnée. Pour conclure ce paragraphe, nous pouvons à nouveau remarquer que la masse effective prédit des énergies de confinement beaucoup plus élevées que les liaisons fortes, surtout pour les états excités.

3.2.3 Comparaison avec d'autres méthodes

Nous comparons à présent notre modèle de liaisons fortes sp^3 aux meilleures méthodes semi-empiriques et *ab-initio* existantes, pour des petits nanocristaux sphériques de silicium hydrogénés. $\Delta E_g^0 = E_g^0 - E_g^{ind}$ est représenté en fonction du diamètre d des nanocristaux sur la figure 3.4, pour notre modèle sp^3 , un modèle $sp^3 d^5 s^*$ orthogonal premiers voisins [36, 52], les pseudopotentiels semi-empiriques de Zunger et Wang [23] et la LDA [3]. L'accord avec les pseudopotentiels semi-empiriques de Zunger et Wang [23] dans la gamme $1 < d < 4$ nm est très satisfaisant. La comparaison avec la LDA corrigée de l'erreur sur la bande interdite du matériau massif (0.65 eV) [3] démontre que nos résultats sont très bons même pour les plus petits nanocristaux. Enfin, l'accord avec d'autres modèles de liaisons fortes de qualité comparable, tels que le modèle $sp^3 d^5 s^*$ orthogonal premiers voisins de

²³Pour tracer « l'enveloppe du carré du module d'une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ », nous écrivons :

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 \sim \sum_i p_i g(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$$

où $p_i = \sum_{\alpha} |c_{i\alpha}|^2$ est la probabilité de présence totale sur l'atome situé en $\mathbf{R}_i$, et $g(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ une gaussienne isotrope centrée en $\mathbf{R}_i$ avec un diamètre à mi-hauteur de l'ordre du paramètre de maille du matériau. Les variations de la densité électronique à l'échelle de la maille sont ainsi lissées au profit des variations à grande échelle (enveloppe). L'extension des fonctions d'onde à l'extérieur du nanocristal (voir Fig. 3.9 n'est qu'un artefact (gaussiennes larges) du procédé de tracé et n'est en aucun cas représentatif de l'extension réelle des fonctions d'onde dans le vide.

Jancu *et al.* [36, 52], est excellent jusque dans les plus gros nanocristaux²⁴. La figure 3.4 démontre que toutes les méthodes semi-empiriques donnent des résultats équivalents (et équivalents aux méthodes *ab-initio* sur lesquelles elles ont été ajustées), pourvu qu'elles proposent des descriptions comparables du matériau massif et des conditions aux limites.

La qualité des résultats obtenus avec les modèles de liaisons fortes antérieurs est variable. Les masses moyennes des modèles sp^3 des références [34] et [35] sont raisonnables, même si leur anisotropie n'est pas correctement reproduite. Les bandes interdites HOMO-LUMO (mais pas forcément les états excités) calculées avec ces modèles sont très satisfaisantes [28, 29, 51]. À l'inverse, la bande de conduction du modèle sp^3s^* de la référence [33] est bien trop plate ($m_l^* = 1.62 m_0$ et $m_h^* = 0.74 m_0$). Ce modèle sous-estime donc fortement la bande interdite HOMO-LUMO des nanocristaux [53, 54]. Ceci démontre qu'il est important de privilégier comme nous l'avons fait la description des maxima de bandes de valence et des minima de bande de conduction pour traiter des problèmes de confinement.

3.2.4 Discussion : limites de la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dans les nanocristaux

Des comparaisons détaillées entre la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ et les pseudopotentiels ont été effectuées dans les nanocristaux III-V (InP) et II-VI (CdSe) [21], dans les puits quantiques GaAs AlAs [55], et dans les boîtes quantiques contraintes InAs GaAs [56]. Elles ont mis en évidence les limites de cette méthode dans les petits nanocristaux, où elle prédit des énergies de confinement trop élevées et une symétrie parfois incorrecte du HOMO. Cependant, aucune comparaison n'a jamais été faite entre la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ et les liaisons fortes dans des nanocristaux de silicium de grands diamètres.

La figure 3.2 démontre clairement que le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ six bandes et l'approximation de la masse effective surestiment les énergies de confinement dans les nanocristaux de silicium. Pour des nanocristaux sphériques, la différence entre $\Delta E_g^0 \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ et ΔE_g^0 liaisons fortes est supérieure²⁵ à 15% pour $d < 12$ nm, à 25% pour $d < 8.5$ nm, et à 50% pour $d < 4.5$ nm. Le surconfinement augmente encore pour les états excités (voir Fig. 3.3). L'utilisation d'une méthode semi-empirique telle que les liaisons fortes ou les pseudopotentiels est donc recommandée dans la gamme $1 \leq d \lesssim 10$ nm.

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 3.1, la précision d'une méthode semi-empirique dépend de sa description du matériau massif et des conditions aux limites qu'elle permet d'appliquer. Nous pouvons notamment relier les erreurs que font le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ six bandes et la masse effective dans un nanocristal de silicium aux erreurs qu'elles font dans le matériau massif, en nous aidant du modèle de liaisons fortes. Nous introduisons pour cela la décomposition $\hat{\psi}_{n,\mathbf{k}}$ d'un état de liaisons fortes ψ du nanocristal sur les fonctions de Bloch $\psi_{n,\mathbf{k}}$ du silicium massif :

$$\hat{\psi}_{n,\mathbf{k}} = \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \psi \rangle \quad (3.11)$$

²⁴Nous avons par ailleurs calculé la structure électronique d'un très grand nombre de nanocristaux de semiconducteurs III-V avec ce modèle $sp^3d^5s^*$ [52]. Les calculs avec le modèle sp^3 sont cependant beaucoup plus rapides (et les masses effectives un peu meilleures).

²⁵L'utilisation d'une barrière finie $V_0 = 4$ eV pour le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ six bandes et la masse effective ne change pas les conclusions qualitatives de ce paragraphe.

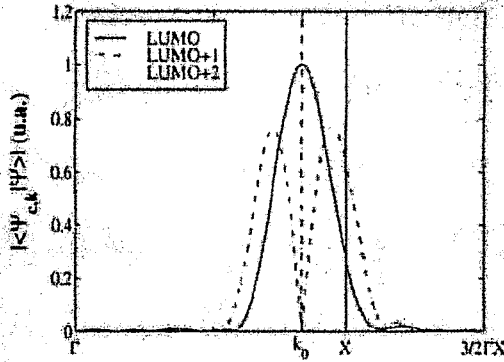


FIG. 3.5: Décomposition $|\hat{\psi}_{n,k}| = |\langle \psi_{n,k} | \psi \rangle|$ de quelques états ψ de bande de conduction d'un nanocristal de silicium de diamètre $d = 4.89$ nm. La décomposition est réalisée le long d'un axe ΓX sur la bande de conduction $\psi_{n,k}$ la plus basse du silicium massif pour trois états appartenant au groupe du LUMO, et aux deux groupes suivants (« LUMO+1 » et « LUMO+2 », voir Fig. 3.3). k_0 désigne la position du minimum de bande de conduction.

Cette décomposition est réalisée sur la restriction de ψ au coeur de silicium du nanocristal, en excluant les atomes d'hydrogène. L'énergie ε de l'état ψ est donc une moyenne des énergies $\varepsilon_{n,k}$ des bandes du silicium massif pondérée par $|\psi_{n,k}|^2$, à laquelle s'ajoute un terme pour les atomes d'hydrogène (conditions aux limites). Par exemple, la décomposition $\hat{\psi}_{n,k}$ de quelques états de bande de conduction d'un nanocristal de silicium de diamètre $d = 4.89$ nm est représentée sur la figure 3.5. Elle est réalisée le long d'un axe ΓX sur la bande de conduction la plus basse du silicium massif (où elle est maximale), pour trois états appartenant aux groupes « LUMO », « LUMO+1 » et « LUMO+2 » (voir Fig. 3.3). Il y a trois raisons principales pour lesquelles la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ surestime les énergies de confinement dans les nanocristaux :

i) La description de la structure de bandes du matériau massif est insuffisante. Les bandes sont trop dispersives loin des maxima de bandes de valence ou des minima de bande de conduction (Fig. 3.6 pour les bandes de valence du silicium et insert de la Fig. 2.2B du chapitre 2 pour InAs). Par conséquent, le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ six bandes et la

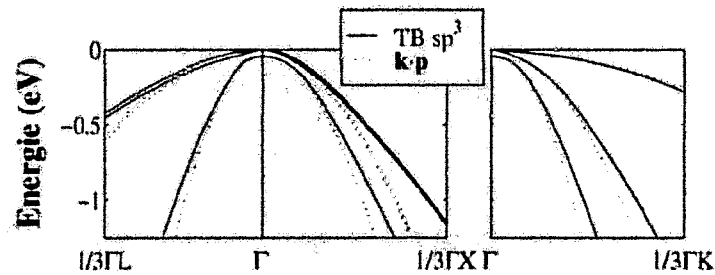


FIG. 3.6: Comparaison entre les bandes de valence du silicium massif calculées avec notre modèle de liaisons fortes sp^3 et celles calculées avec un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ six bandes, au voisinage du point Γ de la PZB. Les paramètres de Luttinger du modèle de liaisons fortes ont été utilisés pour le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ six bandes. Les bandes de valence du modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ six bandes sont trop dispersives loin du centre de la PZB.

		$d = 2.44 \text{ nm}$	$d = 7.61 \text{ nm}$
HOMO	$\varepsilon \text{ (eV)}$	-0.414	-0.086
	$P_v \text{ (\%)}$	88.44	98.89
	$P_c \text{ (\%)}$	4.47	0.44
	$P_H \text{ (\%)}$	7.09	0.66
	$\varepsilon_v \text{ (eV)}$	-0.580	-0.108
	$\varepsilon_c \text{ (eV)}$	0.237	0.024
	$\varepsilon_H \text{ (eV)}$	-0.071	-0.002
	$\varepsilon \text{ (eV)}$	1.738	1.228
LUMO	$P_v \text{ (\%)}$	95.94	99.71
	$P_c \text{ (\%)}$	1.69	0.11
	$P_H \text{ (\%)}$	2.37	0.18
	$\varepsilon_c \text{ (eV)}$	1.740	1.230
	$\varepsilon_v \text{ (eV)}$	-0.080	-0.006
	$\varepsilon_H \text{ (eV)}$	0.078	0.004
	$\varepsilon \text{ (eV)}$		
	$\varepsilon \text{ (eV)}$		

TAB. 3.3: Projections totales P_v , P_c et P_H pour le HOMO et le LUMO de nanocristaux de silicium de diamètres $d = 2.44 \text{ nm}$ et $d = 7.61 \text{ nm}$. Les contributions correspondantes ε_v , ε_c et ε_H à l'énergie ε du HOMO et du LUMO sont également indiquées.

masse effective tendent naturellement à surestimer les énergies de confinement dans les nanocristaux. Par exemple, la largeur à mi-hauteur du pic du LUMO sur la figure 3.5, centré sur le minimum de bande de conduction $\mathbf{k}_0$, est proportionnelle à $1/d$. Dans les petits nanocristaux, ce pic s'étend dans presque toute la PZB, bien au delà du domaine de validité de l'approximation de la masse effective. Le problème est plus sérieux encore pour les états excités, dont la décomposition $\hat{u}_{n,\mathbf{k}}$ présente plusieurs pics qui s'étendent de plus en plus loin du minimum de bande de conduction

ii) Le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 6 bandes et la masse effective négligent tout ou partie des couplages interbandes dans les nanocristaux. Le modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 6 bandes suppose que les états ψ_i^h peuvent être décomposés sur les seules bandes de valence du matériau massif, et la masse effective que les états ψ_i^c peuvent être décomposés sur la bande de conduction la plus basse. Les liaisons fortes (voir ci-après) démontrent cependant que les états ψ_i^h (resp. ψ_i^c) ont des projections $\hat{u}_{n,\mathbf{k}}$ significatives sur les bandes de conduction (resp. sur les bandes de valence).

iii) La méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ ne permet pas d'appliquer des conditions aux limites réalistes dans les nanocristaux (liaison chimique avec un ligand).

La table 3.3 illustre les points ii) et iii). La projection totale P_v sur les bandes de valence (somme sur les bandes de valence de $|\hat{u}_{n,\mathbf{k}}|^2$), P_c sur les bandes de conduction et P_H sur les atomes d'hydrogène y sont reportées pour le HOMO et le LUMO de nanocristaux de silicium de diamètres $d = 2.44 \text{ nm}$ et $d = 7.61 \text{ nm}$ ($P_v + P_c + P_H = 1$). Les contributions correspondantes ε_v , ε_c et ε_H à l'énergie ε du HOMO et du LUMO sont également indiquées ($\varepsilon_v + \varepsilon_c + \varepsilon_H = \varepsilon$). Le HOMO est pour l'essentiel constitué par des états de bandes de valence du matériau massif (P_v maximum), et le LUMO par des états de bandes de

conduction (P_c maximum). Toutefois, la contribution des états de bandes de conduction au HOMO est très importante ($P_c = 4.47\%$ et $\varepsilon_c = 237$ meV pour $d = 2.44$ nm). Bien qu'elle diminue lorsque la taille des nanocristaux augmente, elle reste non négligeable dans un nanocristal de diamètre $d = 7.61$ nm ($P_c = 0.44\%$ seulement mais... $\varepsilon_c = 24$ meV pour $\varepsilon = -86$ meV). Le couplage du LUMO avec les états de bandes de valence et la contribution des atomes d'hydrogène sont plus faibles, mais ne peuvent être négligés non plus dans les petits nanocristaux.

Les limites quantitatives de la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ sont surtout sensibles dans les systèmes très confinés tels que les nanocristaux. Elles ne doivent pas faire oublier les succès remportés par cette méthode dans les systèmes moins confinés (puits quantiques [5,17], boîtes quantiques contraintes InAs/GaAs [18-20]...). Même dans les nanocristaux, la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ reste un outil de raisonnement incomparable.

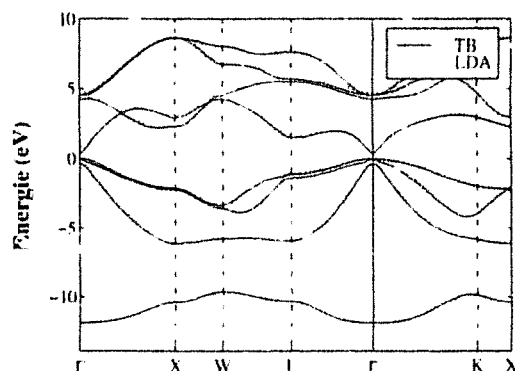
Dans le paragraphe 3.2, nous avons appliqué la méthode de paramétrage du paragraphe 3.1.2 au silicium, matériau difficile à décrire en liaisons fortes. Notre description des maxima de bandes de valence et des minima de bande de conduction est l'une des meilleures jamais obtenues dans le silicium avec un modèle de liaisons fortes sp^3 . La structure électronique des nanocristaux de silicium calculée avec ce modèle est en excellent accord avec celle calculée avec des méthodes semi-empiriques ou *ab-initio* de qualité équivalente telles que les pseudopotentiels, les liaisons fortes $sp^3d^5s^*$ ou la LDA. Cette accord valide notre démarche. Nous avons également discuté en détail les limites de la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dans les nanocristaux. Nous allons maintenant calculer la structure électronique des nanocristaux d'InAs et de CdSe, avant d'étudier leurs propriétés de transport au chapitre suivant.

3.3 Structure électronique des nanocristaux d'InAs

3.3.1 Modèle de liaisons fortes

InAs cristallise dans la structure blende de paramètre de maille $a = 6.058$ Å [44]. C'est un matériau à faible bande interdite directe $E_g^{dir} = 0.418$ eV. De ce fait, la bande de conduction est quasiment linéaire sauf au voisinage immédiat du point Γ où elle est caractérisée par une masse effective très légère $m_c^* = 0.023 m_0$. Nous utilisons un modèle de liaisons fortes sp^3 seconds voisins trois centres pour décrire InAs. Les paramètres du modèle, reportés dans la table B.3 de l'annexe B, sont ajustés sur la structure de bandes LDA (corrigée du problème de la bande interdite) [48] de la figure 3.7 et sur les masses effectives expérimentales de bande de conduction et de bandes de valence (déduites des paramètres de Luttinger) de la table 3.4. Les bandes de valence et les deux bandes de conduction les plus basses sont très bien reproduites dans toute la PZB. Les masses effectives de bande de conduction et les paramètres de Luttinger obtenus sont excellents.

Les nanocristaux d'InAs discutés au chapitre 2 sont saturés par une couche de trioctylphosphine [58]. Nous connaissons mal l'arrangement de ces molécules autour du nanocristal et leurs interactions avec sa surface. Nous saturons donc simplement les nanocristaux d'InAs avec des « pseudo » atomes d'hydrogène. Les paramètres de liaisons fortes premiers voisins deux centre de In-H et As-H sont reportés dans la table B.3 de l'annexe


 FIG. 3.7: Structure de bandes LDA corrigée et liaisons fortes (TB, modèle sp^3 orthogonal seconds voisins trois centres) de InAs massif.

B. Il s'agit de valeurs « typiques » des paramètres hydrogène qui repoussent les états de surface quelques eV au dessus ou en dessous de la bande interdite du nanocristal. Nous avons vérifié que la structure électronique des nanocristaux d'InAs de diamètres $d \gtrsim 3$ nm était peu sensible à ces paramètres dans une large gamme autour des valeurs du tableau B.3 (au moins au voisinage de la bande interdite).

3.3.2 Structure électronique des nanocristaux

La bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 de nanocristaux d'InAs sphériques calculée avec le modèle de liaisons fortes du paragraphe précédent est représentée sur la figure 3.8a en fonction de leur diamètre d . Elle est comparée à la bande interdite déduite des expériences de spectroscopie tunnel de U. Banin *et al.* [58] (voir chapitre 2 paragraphe 2.3.1). L'accord est excellent dans toute la gamme 2-8 nm, bien que les bandes interdites de liaisons fortes soient peut-être légèrement supérieures dans les plus petits nanocristaux. Les paramètres K_v , a_v et b_v du HOMO et K_c , a_c et b_c du LUMO sont reportés dans le table 3.5. Le confinement est bien plus important ($K_v \ll K_c$) dans la bande de conduction que dans les bandes de valence, moins dispersives (la masse moyenne des trous, $m_h^* \sim 0.5 m_0$, est très supérieure à la masse effective des électrons $m_e^* = 0.023 m_0$). Nous avons vérifié que les résultats de notre modèle de liaisons fortes sp^3 concordaient avec ceux du modèle $sp^3d^5s^*$ de Jancu *et al.* [36, 52].

La figure 3.9 représente la distribution des niveaux ε_v^e et ε_c^h calculés dans un nanocristal

	Exp.	TB	
Bande interdite :			
E_g^{dir}	0.418	0.406	eV
Masse effective BC :			
m_e^*	0.023	0.023	m_0
Paramètres de Luttinger :			
γ_1	19.70	19.50	
γ_2	8.40	8.42	
γ_3	9.28	9.20	

TAB. 3.4: Comparaison entre les valeurs liaisons fortes (TB) et les valeurs expérimentales (Exp.) [44] de la bande interdite directe, de la masse effective de bande de conduction (BC) et des paramètres de Luttinger d'InAs.

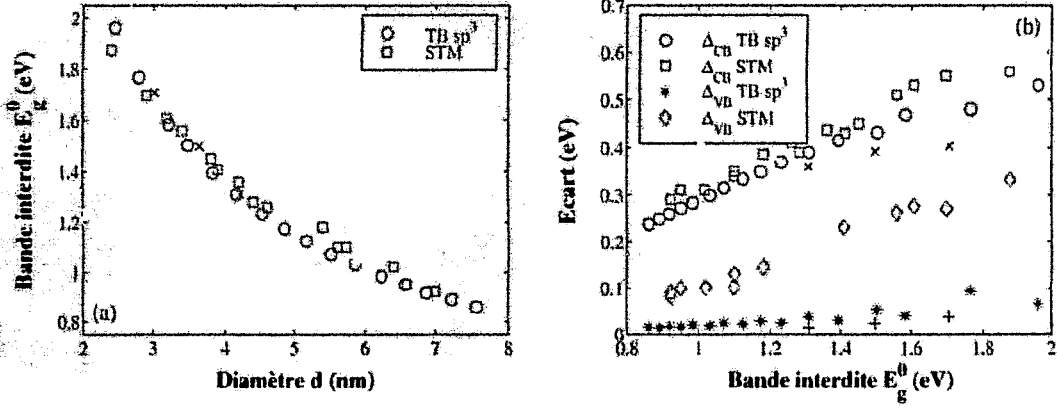


FIG. 3.8: (a) Bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 de nanocristaux d'InAs sphériques de diamètre d calculée avec le modèle de liaisons fortes (TB) du paragraphe 3.3.1, avec un modèle de pseudopotentiels semi-empiriques ($\times$) [25], et déduite des expériences de spectroscopie tunnel (STM) de U. Banin *et al.* [58] (voir chapitre 2 paragraphe 2.3.1). (b) Ecarts $\Delta_{VB} = \varepsilon(1_{VB}) - \varepsilon(2_{VB})$ et $\Delta_{CB} = \varepsilon(1_{Pe}) - \varepsilon(1_{Se})$ en fonction de la bande interdite HOMO-LUMO des nanocristaux (+ : Δ_{VB} pseudopotentiels, $\times$: Δ_{CB} pseudopotentiels).

d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm. Le LUMO ($1S_e$) est deux fois dégénéré. Les fonctions d'onde du LUMO ont la symétrie²⁶ s (Fig. 3.10). Les niveaux suivants ($1P_e$ et $1D_e$) sont presque six et dix fois dégénérés respectivement (symétries p et d). Les paramètres K_c , a_c et b_c du niveau $1P_e$ sont également reportés dans la table 3.5. Le HOMO (1_{VB}) et le niveau suivant (2_{VB}) sont quatre fois dégénérés. Leurs fonctions d'onde (Figs. 3.10d et 3.10e) ont des symétries plus compliquées. La dégénérescence des niveaux $1S_e$, $1P_e$, 1_{VB} et 2_{VB} est compatible avec celles du modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ huit bandes utilisé par U. Banin *et al.* pour interpréter les expériences de spectroscopie optique et tunnel discutées au chapitre 2 [57, 58]. Néanmoins, les énergies de confinement prédites par ce modèle sont très supérieures à celles prédites par les liaisons fortes, pour les mêmes raisons que dans le silicium (voir notamment la comparaison entre les structures de bandes $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ et pseudopotentiels sur la figure 2.2 du chapitre 2).

Les écarts $\Delta_{VB} = \varepsilon(1_{VB}) - \varepsilon(2_{VB})$ calculés entre les niveaux 1_{VB} et 2_{VB} , et $\Delta_{CB} =$

²⁶Il s'agit de la symétrie *approximative* de l'enveloppe des fonctions d'onde de liaisons fortes.

		K_v		a_v		b_v	
HOMO	1_{VB}	7.966	eV.nm ²	5.189	nm	0.066	nm ²
		K_c		a_c		b_c	
LUMO	$1S_e$	92.800	eV.nm ²	22.649	nm	20.508	nm ²
	$1P_e$	158.622	eV.nm ²	21.676	nm	37.244	nm ²

TAB. 3.5: Paramètres K_v , a_v et b_v du HOMO (1_{VB}) et paramètres K_c , a_c et b_c du LUMO ($1S_e$) et du niveau $1P_e$ pour des nanocristaux sphériques d'InAs de diamètre $x = d$ (Eqns. 3.10).

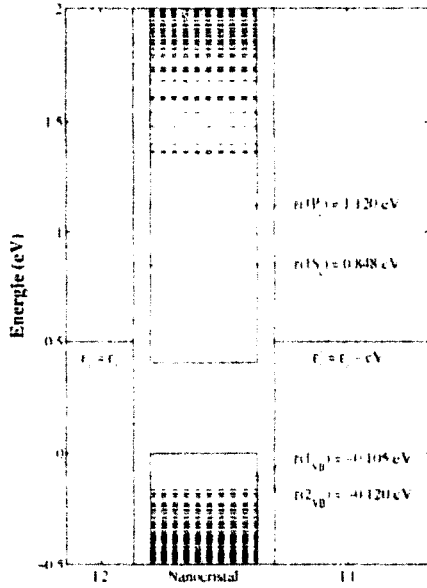


FIG. 3.9: Position des niveaux ϵ_i^e et ϵ_i^h calculés dans un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm. Les énergies sont mesurées par rapport au sommet des bandes de valence d'InAs massif. La position des niveaux de Fermi ϵ_{f1} et ϵ_{f2} des électrodes E1 et E2 est indiquée pour un calcul effectué au chapitre 4 paragraphe 4.4.

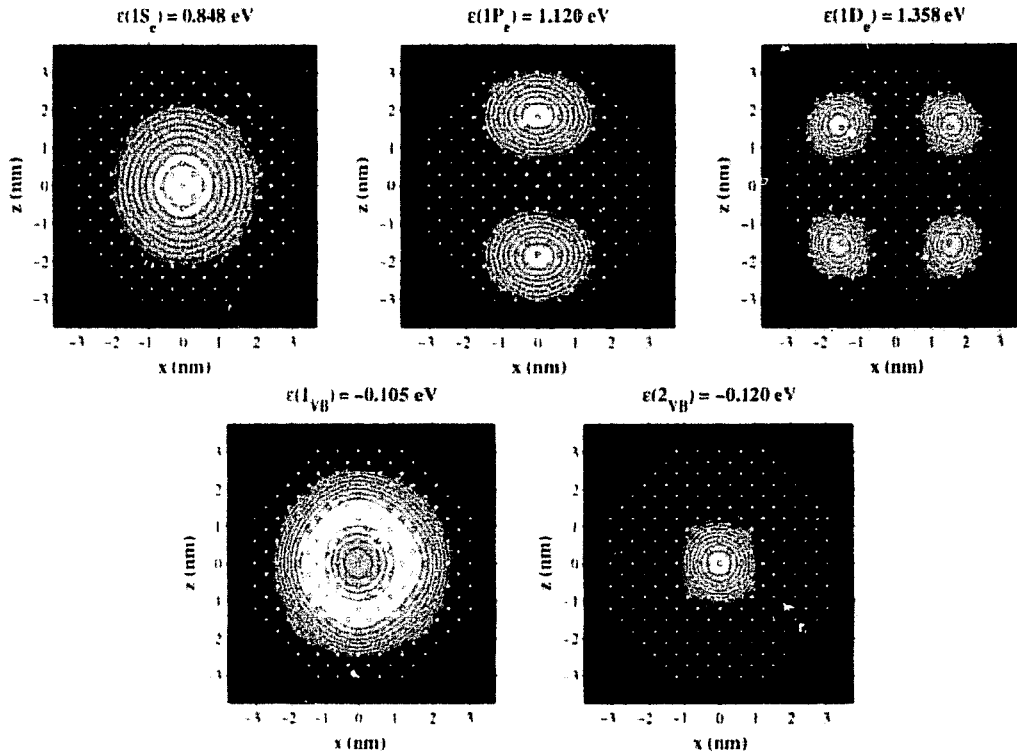


FIG. 3.10: Enveloppe du carré du module²³ d'une des fonction d'onde des niveaux $1S_e$ (a), $1P_e$ (b), $1D_e$ (c), $1V_B$ (d) et $2V_B$ (e) d'un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm. Les axes x et z sont les directions $[100]$ et $[001]$. Les points blancs représentent des atomes d'In ou d'As, et les points noirs des « pseudo » hydrogènes. Les figures (a), (b), (c) sont tracées sans couplage spin-orbite.

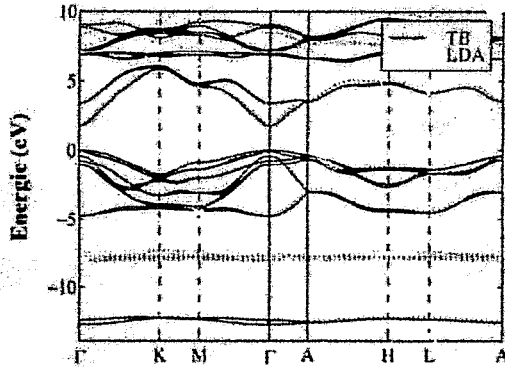


FIG. 3.11: Structure de bandes LDA corrigée et liaisons fortes (TB, modèle sp^3 orthogonal seconds voisins deux centres) de CdSe massif.

$\varepsilon(1P_e) - \varepsilon(1S_e)$ calculés entre les niveaux $1S_e$ et $1P_e$ sont représentés sur la figure 3.8 en fonction de la bande interdite HOMO-LUMO des nanocristaux. Ils sont comparés aux valeurs déduites des expériences de spectroscopie tunnel (STM) [58]. L'accord entre Δ_{CB} calculé et Δ_{CB} STM est excellent et appuie l'interprétation des spectres de conductance proposée par U. Banin *et al.* à polarisation positive. Néanmoins, Δ_{VB} calculé est très inférieur à Δ_{VB} STM, lequel concorde par ailleurs avec la valeur déduite des expériences de spectroscopie optique (chapitre 2 Fig. 2.4). A. J. Williamson et A. Zunger [25] ont cependant démontré que la mesure du Δ_{VB} optique était incorrecte. Ils ont calculé la structure électronique de nanocristaux d'InAs sphériques de diamètres $2.2 \leq d \leq 4.2$ nm avec une méthode de pseudopotentiels semi-empiriques. Leurs valeurs pour E_g^0 , Δ_{VB} et Δ_{CB} sont reportées sur la figure 3.8. Elles sont toutes en assez bon accord avec le modèle de liaisons fortes. En outre, A. J. Williamson et A. Zunger montrent que les transitions excitoniques entre le niveau $2V_B$ et les niveaux $1S_e$ et $1P_e$ sont peu intenses voir interdites. Par conséquent, la transition excitonique E_3 , (chapitre 2 Fig. 2.2) initialement associée à la transition entre les niveaux $2V_B$ et $1S_e$, correspond en fait à une transition impliquant un niveau ε_i^h beaucoup plus profond. Les points Δ_{VB} optique de la figure 2.4 mesurent donc l'écart entre ce niveau profond et le niveau $1V_B$, et non l'écart entre les niveaux $2V_B$ et $1V_B$, beaucoup plus faible. Le désaccord entre Δ_{VB} STM et Δ_{VB} calculé nous amène donc à remettre en question l'interprétation des spectres de conductance proposée par U. Banin *et al.* à polarisation négative. Au chapitre suivant, nous calculerons complètement la caractéristique $I(V)$ des nanocristaux d'InAs à partir de la structure électronique de liaisons fortes afin d'essayer de proposer une nouvelle interprétation aux pics de conductance observés.

3.4 Structure électronique des nanocristaux de CdSe

3.4.1 Modèle de liaisons fortes

CdSe est un matériau à bande interdite directe $E_g^{dir} = 1.85$ eV qui cristallise dans la structure wurtzite de paramètres de maille $a = 4.299$ Å et $c = 7.01$ Å [44]. Nous utilisons un modèle de liaisons fortes sp^3 seconds voisins deux centres pour décrire CdSe. Les paramètres du modèle sont ajustés sur la structure de bandes LDA (corrigée du problème

	Exp.	TB	
Bande interdite :			
E_g^{dir}	1.850	1.805	eV
Masse effective BC :			
m_e^*	0.130	0.128	m_0
Masses effectives BV :			
$m_A^{\parallel}$	0.290 [†]	0.226	m_0
$m_B^{\perp}$	0.440 [†]	0.406	m_0
$m_A^{\perp}$	1.830 [†]	1.580	m_0
$m_B^{\parallel}$		0.159	m_0

TAB. 3.6: Comparaison entre les valeurs liaisons fortes (TB) et les valeurs expérimentales (Exp.) [44] ou pseudopotentiels ([†]) [8] de la bande interdite directe et des masses effectives de bande de conduction (BC) et de bandes de valence (BV) de CdSe. A et B désignent les deux bandes de valence les plus hautes : $\parallel$ et $\perp$ les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe c .

de la bande interdite) [48] de la figure 3.11, et sur la masse effective expérimentale de bande de conduction de la table 3.6. Nous n'avons pas cherché à reproduire les masses effectives de bandes de valence, mal connues et contradictoires. Pour comparaison, nous donnons dans la table 3.6 les masses effectives de bandes de valence du modèle de pseudopotentiels semi-empiriques de la référence [8]. Les paramètres du modèle sont reportés dans la table B.4 de l'annexe B. Les bandes de valence et les deux bandes de conduction les plus basses sur sont bien décrites dans toute la PZB (Fig. 3.11). Les bandes de valence d , peu dispersives, sont naturellement absentes du modèle sp^3 .

Comme dans le cas d'InAs, nous saturons la surface des nanocristaux de CdSe avec des « pseudo » hydrogènes dont les paramètres sont reportés dans la table B.4.

3.4.2 Structure électronique des nanocristaux

La bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 de nanocristaux de CdSe sphériques de diamètre d est représentée sur la figure 3.12a. La distribution des niveaux de bande de conduction des nanocristaux de CdSe est qualitativement identique à celle des nanocristaux d'InAs (Fig. 3.9). Les écarts $\Delta_{sp} = \varepsilon(1P_e) - \varepsilon(1S_e)$ calculés entre le LUMO ($1S_e$) et le niveau $1P_e$, et $\Delta_{sd} = \varepsilon(1D_e) - \varepsilon(1S_e)$ calculés entre le LUMO et le niveau $1D_e$ sont notamment représentés sur la figure 3.12b en fonction de la bande interdite HOMO-LUMO des nanocristaux. Les paramètres K_e , a_e et b_e du LUMO et du niveau $1P_e$, et les paramètres K_v , a_v et b_v du HOMO sont reportés dans la table 3.7. Comme dans le cas d'InAs, le confinement est bien plus important dans la bande de conduction que dans les bandes de valence. Les valeurs de E_g^0 et Δ_{sp} sont comparées sur la figure 3.12 à celles obtenues avec le modèle de pseudopotentiels semi-empiriques²⁷ de la référence [24]. Pour un diamètre donné, les valeurs de pseudopotentiels sont inférieures aux valeurs de liaisons fortes²⁸ ($\sim 10\%$ pour Δ_{sp}). Ceci est sans doute lié au fait que la bande de conduction est plus dispersive en liaisons fortes qu'en pseudopotentiels ($m_e^* = 0.128 m_0$ pour les liaisons fortes

²⁷ La bande interdite de pseudopotentiels de CdSe massif (1.718 eV) diffère de la bande interdite de liaisons fortes (1.805 eV). La bande interdite HOMO-LUMO des nanocristaux calculée avec le modèle de pseudopotentiels a été corrigée en conséquence pour la comparaison avec les liaisons fortes.

²⁸ Ce qui n'apparaît pas sur la figure 3.12b, où Δ_{sp} est tracé en fonction de la bande interdite HOMO-LUMO du nanocristal et non en fonction de son diamètre.

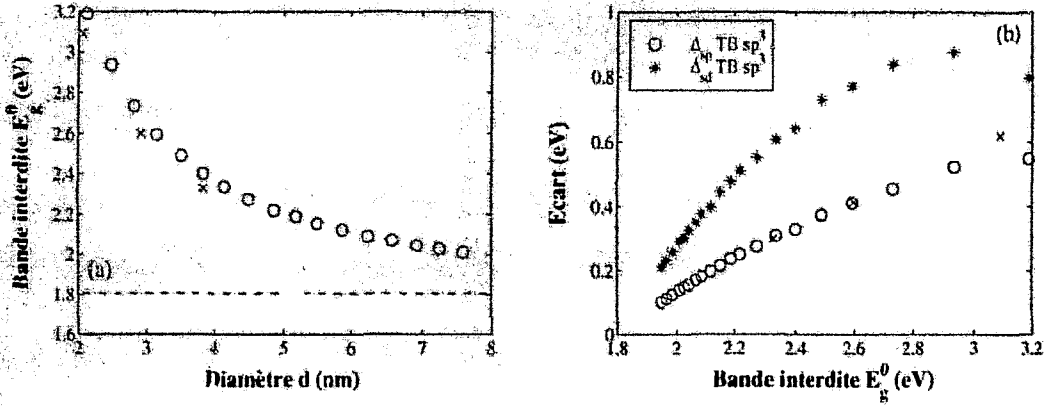


FIG. 3.12: (a) Bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 de nanocristaux de CdSe sphériques de diamètre d calculée avec le modèle de liaisons fortes du paragraphe 3.4.1 (o), et avec un modèle de pseudopotentiels semi-empiriques (x) [8]. La ligne pointillée indique la bande interdite de liaisons fortes de CdSe massif ($E_g^{dir} = 1.805$ eV). (b) Ecarts $\Delta_{sp} = \epsilon(1P_e) - \epsilon(1S_e)$ et $\Delta_{pa} = \epsilon(1D_e) - \epsilon(1P_e)$ en fonction de la bande interdite HOMO-LUMO des nanocristaux (x : Δ_{sp} pseudopotentiels).

et $m_e^* = 0.149 m_0$ pour les pseudopotentiels [8]). Les deux valeurs de masse effective sont toutefois dans la limite de l'incertitude expérimentale ($m_e^* = 0.13 \pm 0.02 m_0$ [8]). Au prochain chapitre, nous calculerons de même les caractéristiques $I(V)$ des nanocristaux de CdSe pour valider l'interprétation des mesures de spectroscopie STM de E. Bakkers et D. Vanmaekelbergh [59, 60].

		K_v		a_v		b_v	
HOMO	$1P_e$	4.430	eV.nm ²	2.816	nm	-0.601	nm ²
		K_c		a_c		b_c	
LUMO	$1S_e$	12.060	eV.nm ²	2.499	nm	4.016	nm ²
	$1P_e$	22.894	eV.nm ²	1.786	nm	8.452	nm ²

TAB. 3.7: Paramètres K_v , a_v et b_v du HOMO et paramètres K_c , a_c et b_c du LUMO ($1S_e$) et du niveau $1P_e$ pour des nanocristaux sphériques de CdSe de diamètre $x = d$ (Eqns. 3.10).

Conclusion et perspectives

Nous nous étions donné pour objectif d'appliquer la méthode des liaisons fortes à des nanostructures contenant plus de 100000 atomes (nanocristaux de diamètre $d \sim 15$ nm). Nous avons atteint cet objectif en développant deux axes : i) Nous avons amélioré la qualité des modèles de liaisons fortes en ajustant les paramètres sur la structure de bandes du matériau massif et sur les masses effectives de bandes de valence et de bande de conduction ii) Nous avons adapté aux liaisons fortes la méthode du spectre replié qui permet

de calculer quelques états propres d'un Hamiltonien de grande dimension. Nous avons validé notre méthode de paramétrage en menant une étude approfondie sur les nanocristaux de silicium. Les résultats obtenus avec notre modèle de liaisons fortes sont en très bon accord avec ceux obtenus avec les meilleures méthodes semi-empiriques et *ab-initio* existantes. Ceci démontre en outre que toutes les méthodes semi-empiriques donnent des résultats équivalents si elles proposent des descriptions similaires du matériau massif et des conditions aux limites. Nous avons également montré que la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ prédisait des énergies de confinement trop élevées dans des nanocristaux de silicium de diamètre $d \lesssim 10$ nm. Nous avons identifié trois limites de la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dans les nanocristaux : description insuffisante de la structure de bandes du matériau massif, abandon de tout ou partie des couplages interbandes, et conditions aux limites non réalistes. En combinant les liaisons fortes pour $d \leq 15$ nm et la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ pour $d > 15$ nm, nous sommes aujourd'hui capables de décrire avec précision les propriétés électroniques de nanostructures de silicium de taille arbitraire.

Nous avons ensuite calculé la structure électronique des nanocristaux d'InAs et de CdSe sur lesquels ont été menées les expériences de spectroscopie tunnel du chapitre 2. Dans le cas d'InAs, la bande interdite HOMO-LUMO et l'écart Δ_{CB} calculé entre les niveaux de bande de conduction $1S_c$ et $1P_c$ sont en excellent accord avec les expériences de spectroscopie tunnel de U. Banin *et al.* [58]. Néanmoins, l'écart Δ_{VB} calculé entre les niveaux de bandes de valence $1V_B$ et $2V_B$ est très inférieur à la valeur expérimentale, ce qui nous amène à remettre en question l'interprétation proposée pour les spectres de conductance à polarisation négative. Nous calculerons complètement la caractéristique $I(V)$ au prochain chapitre, pour tenter de formuler une nouvelle interprétation. Nous discuterons aussi à cette occasion la spectroscopie tunnel des nanocristaux de CdSe.

Pour terminer, signalons l'existence de deux techniques numériques dont il faudrait explorer le potentiel pour les liaisons fortes : la méthode de Jacobi-Davidson [61] et la méthode de « combinaison linéaire de fonctions de Bloch » (LCBB²⁹) [62–63]. La méthode de Jacobi-Davidson permet comme la méthode du spectre replié de calculer quelques états propres d'un Hamiltonien de grande dimension [61]. La méthode LCBB permet de trouver les états propres *approchés* d'un système comprenant plusieurs millions d'atomes. Elle a été appliquée dans les superréseaux GaAs/AlAs [62] et dans les îlots contraints InAs/GaAs [63]. Nous renvoyons le lecteur intéressé aux références précédentes pour un exposé plus détaillé.

Nous remercions L. Reining [46] de nous avoir fourni la structure de bandes GW qui nous a servi à ajuster les paramètres de liaisons fortes du silicium.

²⁹ Abréviation de l'anglais *Linear Combination of Bulk Bands*, combinaison linéaire de fonctions de Bloch.

Bibliographie

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964) ; W. Kohn et L. J. Scham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [2] G. Par et W. Yang, *Density Functionnal Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Science, Oxford, 1989).
- [3] B. Delley et F. Steigmeier, Appl. Phys. Lett. **67**, 2370 (1995).
- [4] L. Hedin et S. Lundquist, Solid State Phys. **23**, 1 (1969).
- [5] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1988).
- [6] J. R. Chelikowsky et M. I. Cohen, Phys. Rev. B **14**, 556 (1976).
- [7] M. L. Cohen et J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* (Springer series in Solid State Physics, Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [8] L.-W. Wang et A. Zunger, Phys. Rev. B **51**, 17398 (1995).
- [9] E. Hückel, Z. Physik **76**, 636 (1932).
- [10] J. C. Slater et G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [11] W. A. Harrison, *Electronic Structure and The Properties of Solids : The Physics of The Chemical Bond* (Dover Publications, New-York, 1989).
- [12] *Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*, édité par L. Colombo, A. Gonis, et P. Turchi (Mat. Res. Soc. Proc. 491, Pittsburgh, 1998).
- [13] J. M. Luttinger et W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 (1955).
- [14] G. Dresselhaus, A. F. Kip et C. Kittel, Phys. Rev. **98**, 368 (1955).
- [15] J. M. Luttinger, Phys. Rev. **102**, 1030 (1956).
- [16] E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids **8**, 38 (1959).
- [17] D. Gershoni, C. H. Henry et G. A. Baraff, IEEE Journal of Quantum Electronics **29**, 2433 (1993).
- [18] M. Grundmann, O. Stier et D. Bimberg, Phys. Rev. B **52**, 11969 (1995).
- [19] H. Jiang et J. Singh, Phys. Rev. B **56**, 4696 (1997).
- [20] G. Pryor, Phys. Rev. B **57**, 7190 (1998).
- [21] H. Fu, L.-W. Wang et A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **71**, 3433 (1997) ; Appl. Phys. Lett. **73**, 1155 (1998) ; Phys. Rev. B **57**, 9971 (1998).
- [22] L.-W. Wang et A. Zunger, in *Nanocrystalline Semiconductor Materials*, édité par P. V. Kamat et D. Meisel (Elsevier Science, Amsterdam, 1996).
- [23] A. Zunger et L.-W. Wang, Appl. Surf. Sci. **102**, 350 (1996).
- [24] L.-W. Wang et A. Zunger, Phys. Rev. B **53**, 9579 (1996) ; J. Phys. Chem. **102**, 6449 (1998).

- [25] A. J. Williamson et A. Zunger, Phys. Rev. B **61**, 1978 (2000).
- [26] P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950).
- [27] P. E. Lippens et M. Lannoo, Phys. Rev. B **39**, 10935 (1989).
- [28] J. P. Proot, C. Delerue et G. Allan, Appl. Phys. Lett. **61**, 1948 (1992).
- [29] C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo, Phys. Rev. B **48**, 11024 (1993).
- [30] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo, Phys. Rev. B **62**, 5109 (2000).
- [31] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo, Appl. Phys. Lett. **77**, 1182 (2000).
- [32] L.-W. Wang et A. Zunger, J. Chem. Phys. **100**, 2394 (1994).
- [33] P. Vogl, H. P. Hjalmarson et J. Dow, J. Phys. Chem. Solids **44**, 365 (1983).
- [34] P. B. Allen, J. Q. Broughton et A. K. MacMahan, Phys. Rev. B **34**, 859 (1986).
- [35] C. Tserbak, H. M. Polatoglou et G. Theodorou, Phys. Rev. B **47**, 7104 (1993).
- [36] J. M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram et F. Bassani, Phys. Rev. B **57**, 6493 (1998).
- [37] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN, The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [38] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias et J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [39] G. H. Golub et C. F. van Loan, *Matrix Computations* (The Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1996).
- [40] Linear Algebra PACKage, téléchargeable depuis <http://www.nethb.org/lapack>.
- [41] M. R. Hestenes et E. Stiefel, J. Res. Natl. Bur. Stand. **49**, 409 (1952).
- [42] C. Lanczos, J. Res. Natl. Bur. Stand. **45**, 255 (1950).
- [43] Wu-Ki Tung, *Group Theory in Physics* (World Scientific, Philadelphia, 1985).
- [44] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [45] M. S. Hybertsen et S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985).
- [46] L. Reining, communication privée.
- [47] M. Rholfing et S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **80**, 3320 (1998).
- [48] Les calculs de LDA ont été réalisés avec le logiciel CASTEP de MSI.
- [49] O. C. Zienkiewicz et R. L. Taylor, *The Finite Element Method* (McGraw-Hill, New-York, 1989).
- [50] Y. Haigang, *Rayleigh Quotient Preconditioned Conjugate Gradient Algorithms for Large Sparse Symmetric Generalized Eigenvalue Problems* (Thèse de l'Université des Sciences de Zürich, Suisse, 1993).
- [51] E. Martin-Lampin, *Calculs de Structure Electronique et Dynamique de Porteurs dans les Nanostructures de Silicium* (Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 1997).
- [52] G. Allan, Y. M. Niquet et C. Delerue, Appl. Phys. Lett. **77**, 639 (2000).
- [53] N. A. Hill et K. B. Whaley, Phys. Rev. Lett. **75**, 1130 (1995).

- [54] C. Delerue, M. Lannoo et G. Allan, Phys. Rev. Lett. **76**, 3038 (1996).
- [55] D. M. Wood et A. Zunger, Phys. Rev. B **53**, 7949 (1996); D. M. Wood, A. Zunger et D. Gershoni, Europhys. Lett. **33**, 383 (1996).
- [56] L.-W. Wang, J. Kim et A. Zunger, Phys. Rev. B **59**, 5678 (1999); L.-W. Wang, A. J. Williamson, A. Zunger, H. Jiang et J. Singh, Appl. Phys. Lett. **76**, 339 (2000).
- [57] U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, W. Jaskolski, G. W. Bryant, A. L. Efros et M. Rosen, J. Chem. Phys. **109**, 2306 (1998).
- [58] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz et O. Millo, Nature **400**, 542 (1999).
- [59] E. P. A. M. Bakkers, *Charge Transfer between Semiconductor Nanocrystals and a Metal* (Thèse de l'Université des Sciences d'Utrecht, Pays-Bas, 2000).
- [60] E. P. A. M. Bakkers et D. Vanmaekelbergh, Phys. Rev. B **62**, R7743 (2000).
- [61] G. L. G. Sleijpen et H. A. Van der Vorsi, SIAM Review **42**, 267 (2000).
- [62] L.-W. Wang, A. Franceschetti et A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **78**, 2819 (1997).
- [63] L.-W. Wang et A. Zunger, Phys. Rev. B **59**, 15806 (1999).

Chapitre 4

Propriétés de transport des boîtes quantiques de semiconducteurs

Nous calculons le courant dans la structure double jonction tunnel à partir des énergies de transition introduites au chapitre 1. Nous effectuons à cet effet un bilan détaillé des particules échangées entre l'îlot et les électrodes et nous établissons au paragraphe 4.1 un ensemble d'équations maîtresses pour la distribution des charges dans l'îlot. Contrairement aux travaux précédents, ces équations maîtresses décrivent simultanément les électrons et les trous et leur possible recombinaison dans l'îlot. Nous poursuivons au paragraphe 4.2 la discussion des propriétés de la caractéristique $I(V)$ commencée au chapitre 1. Nous donnons l'interprétation de la zone sans courant en fonction de la répartition du potentiel appliqué V entre les jonctions (paramètre η) et du niveau de Fermi à polarisation nulle ϵ_f . Nous démontrons que les électrons et les trous peuvent transiter tous les deux dans l'îlot à polarisation positive ou négative suffisamment élevée. Dans ce régime de « transport combiné électrons-trous » (paragraphe 4.3), l'interprétation de la caractéristique $I(V)$ devient plus difficile car les structures associées aux électrons et aux trous s'entremêlent. Nous examinons l'influence du taux de recombinaison électrons-trous sur le courant dans ce régime. Enfin, aux paragraphes 4.4 et 4.5, nous calculons les caractéristiques $I(V)$ des nanocristaux d'InAs et de CdSe présentés au chapitre 2. Nous montrons que les électrons et les trous transitent tous les deux dans les nanocristaux d'InAs à polarisation élevée, ce qui modifie profondément l'interprétation des caractéristiques $I(V)$ pour $V < 0$.

4.1 Calcul du courant

Dans ce paragraphe, nous calculons le courant dans la structure double jonction tunnel à température T finie, et pour des probabilités de transition tunnel Γ quelconques [1, 2]. Nous définissons tout d'abord les fréquences totales de transition tunnel avant d'établir les équations maîtresses qui décrivent la distribution des charges dans l'îlot et le courant.

Calcul des fréquences totales de transition tunnel

Nous rappelons la définition des énergies de transition introduites au chapitre 1 :

$$\varepsilon_i^e(q, q+1) = \varepsilon_i^e - \eta eV + qU + \Sigma \quad (4.1a)$$

$$\varepsilon_i^h(q-1, q) = \varepsilon_i^h - \eta eV + qU - \Sigma \quad (4.1b)$$

La transition de la gauche vers la droite (q croissant) est possible si ε_{f_1} ou ε_{f_2} est supérieur à 4.1a ou 4.1b, et celle de la droite vers la gauche (q décroissant) si ε_{f_1} ou ε_{f_2} est inférieur à 4.1a ou 4.1b. Nous admettons que l'îlot puisse contenir simultanément des électrons et des trous, ce que nous démontrerons au paragraphe 4.2. La fréquence des transitions tunnel au cours desquelles un électron transite au travers de la jonction $J\alpha$ ($\alpha = 1, 2$) sur le niveau ε_i^e dans l'îlot contenant n électrons et p trous s'écrit¹ [2] :

$$\omega_{i,\alpha+}^e(n, p) = \Gamma_{i,\alpha}^e f(\varepsilon_i^e(q, q+1) - \varepsilon_{f_\alpha}) [1 - g_i^e(n)] \quad (4.2)$$

où $q = n - p$, $f(\varepsilon) = 1/[1 + \exp(\beta\varepsilon)]$ est la fonction de Fermi-Dirac qui décrit la distribution des électrons dans les électrodes, avec $\beta = 1/(kT)$. $g_i^e(n)$ est la probabilité que le niveau ε_i^e soit occupé dans l'îlot contenant n électrons (nous calculerons $g_i^e(n)$ au paragraphe suivant et nous montrerons qu'elle ne dépend pas de p). La probabilité de transition $\Gamma_{i,\alpha}^e$ est pondérée par la probabilité $f(\varepsilon_i^e(q, q+1) - \varepsilon_{f_\alpha})$ que l'électrode $E\alpha$ soit occupée à l'énergie de transition $\varepsilon_i^e(q, q+1)$ et celle $[1 - g_i^e(n)]$ que le niveau ε_i^e soit vide. La fréquence totale des transitions tunnel au cours desquelles un électron pénètre dans l'îlot contenant n électrons et p trous au travers de la jonction $J\alpha$ s'écrit :

$$\omega_{\alpha+}^e(n, p) = \sum_i \Gamma_{i,\alpha}^e f(\varepsilon_i^e(q, q+1) - \varepsilon_{f_\alpha}) [1 - g_i^e(n)] \quad (4.3a)$$

De même, la fréquence totale des transitions tunnel au cours desquelles un électron quitte l'îlot contenant n électrons et p trous au travers de la jonction $J\alpha$ vaut :

$$\omega_{\alpha-}^e(n, p) = \sum_i \Gamma_{i,\alpha}^e [1 - f(\varepsilon_i^e(q-1, q) - \varepsilon_{f_\alpha})] g_i^e(n) \quad (4.3b)$$

Enfin, la fréquence $\omega_{\alpha\pm}^h(n, p)$ des transitions tunnel au cours desquelles un trou pénètre dans (+) ou quitte (-) l'îlot contenant n électrons et p trous au travers de la jonction $J\alpha$

¹Nous avons réintroduit les notations $\Gamma_{i,\alpha}^e$ et $\Gamma_{i,\alpha}^h$ qui permettent de distinguer la probabilité de transition tunnel des différents niveaux ε_i^e et ε_i^h (voir chapitre 1 paragraphe 1.2.2). $\Gamma_{i,\alpha}^e$ et $\Gamma_{i,\alpha}^h$ dépendent implicitement de grandeurs telles que l'énergie de transition et la polarisation appliquée V .

admet pour expression :

$$\omega_{\alpha+}^h(n, p) = \sum_i \Gamma_{i,\alpha}^h f(\varepsilon_{f\alpha} - \varepsilon_i^h(q-1, q)) [1 - g_i^h(p)] \quad (4.4a)$$

$$\omega_{\alpha-}^h(n, p) = \sum_i \Gamma_{i,\alpha}^h [1 - f(\varepsilon_{f\alpha} - \varepsilon_i^h(q, q+1))] g_i^h(p) \quad (4.4b)$$

$g_i^h(p)$ est la probabilité que le niveau ε_i^h soit occupé par un trou dans l'îlot contenant p trous.

Statistique des électrons et des trous dans l'îlot

Nous calculons maintenant $g_i^e(n)$ et $g_i^h(p)$. Nous supposons que le temps de relaxation « intrabande » des électrons et des trous est beaucoup plus court que le temps moyen $\tau \sim (\Gamma_1 + \Gamma_2)^{-1}$ qui sépare deux transitions tunnel (Γ_1 et Γ_2 désignent ici des valeurs « typiques » de $\Gamma_{i,\alpha}^e$ et $\Gamma_{i,\alpha}^h$). Les électrons sont donc retournés à l'équilibre thermique dans les niveaux de bande de conduction ε_i^e avant chaque nouvelle transition, de même que les trous sont retournés à l'équilibre thermique dans les niveaux de bandes de valence ε_i^h . La recombinaison entre les électrons et les trous, qui peut être assez lente (voir paragraphe 4.4), sera introduite dans les équations maîtresses au paragraphe suivant.

Dans ces conditions, la statistique des porteurs dans l'îlot contenant n électrons et p trous (n et p fixés) est une statistique « canonique » classique. La probabilité $g_i^e(n)$ que le niveau d'énergie ε_i^e soit occupé dans l'îlot contenant n électrons (et un nombre quelconque de trous) s'écrit ainsi² [2] :

$$g_i^e(n) = [Z^e(n)]^{-1} \sum_{\{n_j\}_{j=1}^{n_i-1}} \exp \left(-\beta \sum_j n_j \varepsilon_j^e \right) \quad (4.5)$$

²Démonstration : La probabilité $P(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p)$ d'une configuration donnée à n électrons et p trous s'écrit (statistique canonique) :

$$P(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p) = \frac{1}{Z(n, p)} e^{-\beta E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)} \text{ avec } Z(n, p) = \sum_{\{n_i\}_n, \{p_i\}_p} e^{-\beta E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)}$$

$Z(n, p)$ est la fonction de partition à n électrons et p trous. Avec l'expression 1.4 du chapitre 1 pour l'énergie totale $E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)$ de l'îlot, $P(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p)$ se factorise sous la forme :

$$P(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p) = P^e(\{n_i\}_n) P^h(\{p_i\}_p)$$

où $P^e(\{n_i\}_n)$ et $P^h(\{p_i\}_p)$ sont les probabilités (indépendantes) des configurations $\{n_i\}_n$ et $\{p_i\}_p$:

$$P^e(\{n_i\}_n) = [Z^e(n)]^{-1} \exp \left(-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i^e \right) \text{ et } P^h(\{p_i\}_p) = [Z^h(p)]^{-1} \exp \left(\beta \sum_i p_i \varepsilon_i^h \right)$$

$Z^e(n)$ et $Z^h(p)$ sont les fonctions de partition à n électrons et p trous définies par les équations 4.6 et 4.8. On obtient alors l'expression 4.5 pour la probabilité $g_i^e(n) = \sum_{\{n_j\}_{j=1}^{n_i-1}} P^e(\{n_j\}_n)$ que le niveau d'énergie ε_i^e soit occupé dans l'îlot contenant n électrons (et celle 4.7 pour $g_i^h(p)$).

où $Z^e(n)$ est la fonction de partition à n électrons :

$$Z^e(n) = \sum_{\{n_j\}_n} \exp \left(-\beta \sum_j n_j \varepsilon_j^e \right) \quad (4.6)$$

$\{n_j\}_n$ désigne l'ensemble des configurations à n électrons (formées en occupant n niveaux ε_j^e) et $\{n_j\}_n^{n_i=1}$ l'ensemble des configurations à n électrons telles que le niveau ε_i^e soit occupé³. De même, la fonction de distribution à p trous $g_i^h(p)$ s'écrit :

$$g_i^h(p) = [Z^h(n)]^{-1} \sum_{\{p_j\}_p^{p_i=1}} \exp \left(+\beta \sum_j p_j \varepsilon_j^h \right) \quad (4.7)$$

où $Z^h(p)$ est la fonction de partition à p trous :

$$Z^h(p) = \sum_{\{p_j\}_p} \exp \left(+\beta \sum_j p_j \varepsilon_j^h \right) \quad (4.8)$$

avec des définitions équivalentes pour $\{p_j\}_p$ et $\{p_j\}_p^{p_i=1}$.

Equations maîtresses et courant

Soit maintenant $\sigma_{n,p}$ la probabilité que l'îlot contienne n électrons et p trous [2]. Les probabilités $\sigma_{n,p}$ vérifient un ensemble d'équations maîtresses obtenues en faisant un bilan détaillé des charges échangées entre l'îlot et les électrodes ou recombinaisons à l'intérieur de l'îlot :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma_{n,p} = & \omega_+^e(n-1, p) \sigma_{n-1, p} + \omega_-^e(n+1, p) \sigma_{n+1, p} \\ & + \omega_+^h(n, p-1) \sigma_{n, p-1} + \omega_-^h(n, p+1) \sigma_{n, p+1} \\ & - [\omega_+^e(n, p) + \omega_-^e(n, p) + \omega_+^h(n, p) + \omega_-^h(n, p)] \sigma_{n,p} \\ & + R(n+1, p+1) \sigma_{n+1, p+1} - R(n, p) \sigma_{n,p} \end{aligned} \quad (4.9)$$

où :

$$\omega_{\pm}^e(n, p) = \omega_{1\pm}^e(n, p) + \omega_{2\pm}^e(n, p) \quad (4.10a)$$

$$\omega_{\pm}^h(n, p) = \omega_{1\pm}^h(n, p) + \omega_{2\pm}^h(n, p) \quad (4.10b)$$

$R(n, p) = np/\tau$ est le taux de recombinaison entre les n électrons et les p trous à l'intérieur de l'îlot⁴ (τ est le temps de recombinaison). Pour calculer le courant, nous cherchons une

³Si kT est très grand ou très petit devant l'écart entre niveaux ε_i^e successifs, $g_i^e(n)$ peut être approximé par une distribution de Fermi-Dirac $g_i^e(n) = f(\varepsilon_i^e - \mu(n))$, où le potentiel chimique $\mu(n)$ est calculé de sorte que $\sum_i g_i^e(n) = n$. De même, $g_i^h(p)$ peut être approximé par $g_i^h(p) = 1 - f(\varepsilon_i^h - \mu(p))$, où $\mu(p)$ est calculé de sorte que $\sum_i g_i^h(p) = p$.

⁴D'autres formes peuvent être adoptées pour $R(n, p)$, qui tiennent compte des règles de sélection ou des processus Auger par exemple.

solution stationnaire ($d\sigma_{n,p}/dt = 0$) des équations 4.9 sous la contrainte $\sum_{n,p} \sigma_{n,p} = 1$. Dans la plupart des cas, une solution numérique doit être recherchée pour un ensemble d'états de charges (n,p) adapté au problème (voir annexe D). Une fois calculées les probabilités $\sigma_{n,p}$, le courant I est donné par :

$$I = I_1^e + I_1^h = I_2^e + I_2^h \quad (4.11)$$

où :

$$I_\alpha^e = (-1)^\alpha e \sum_{n,p} [\omega_{\alpha+}^e(n,p) - \omega_{\alpha-}^e(n,p)] \sigma_{n,p} \quad (4.12a)$$

$$I_\alpha^h = -(-1)^\alpha e \sum_{n,p} [\omega_{\alpha+}^h(n,p) - \omega_{\alpha-}^h(n,p)] \sigma_{n,p} \quad (4.12b)$$

sont respectivement les courants d'électrons et de trous au travers de la jonction $J\alpha$.

4.2 Propriétés de la caractéristique $I(V)$

Dans ce paragraphe, nous poursuivons la discussion des propriétés de la caractéristique $I(V)$ de la structure double jonction tunnel (à $T \rightarrow 0$ K) commencée au chapitre 1. Nous supposons toujours que l'îlot est vide à polarisation nulle, comme c'est le cas dans les expériences de spectroscopie tunnel présentées au chapitre 2. Le niveau de Fermi ε_f est donc dans la bande interdite de quasiparticules (voir chapitre 1 paragraphe 1.2.2) :

$$\varepsilon_1^h - \Sigma < \varepsilon_f < \varepsilon_1^e + \Sigma \quad (4.13)$$

Nous étudions tout d'abord l'interprétation de la zone sans courant (ZSC) en fonction des paramètres η et ε_f . Ensuite, nous démontrons que les électrons et les trous peuvent transiter tous les deux dans l'îlot à polarisation positive ou négative suffisamment élevée (transport combiné électrons-trous). Enfin, nous discutons la position des pics de conductance observables à polarisation positive et négative. Nous insisterons tout particulièrement sur les applications aux expériences de spectroscopie tunnel.

4.2.1 Interprétation de la zone sans courant

La zone sans courant est l'une des structures les plus remarquables de la caractéristique $I(V)$, qui persiste en général jusqu'à température ambiante dans les semiconducteurs (voir exemple au paragraphe 4.4.4). Nous discutons l'interprétation de la zone sans courant en fonction de la répartition du potentiel appliqué V entre les jonctions (paramètre η) et du niveau de Fermi ε_f . En particulier, nous établissons les conditions dans lesquelles la largeur de la ZSC est proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules de l'îlot $E_g^{qp} = \varepsilon_1^e - \varepsilon_1^h + 2\Sigma$. V_+ et V_- désignent respectivement les tensions de seuil à polarisation positive et négative, et $\Delta V = V_+ - V_-$ la largeur de la ZSC.

Interprétation des tensions de seuil V_+ et V_-

Nous nous intéressons d'abord à l'interprétation de V_+ . Lorsque $V > 0$ augmente, ε_{f_2} se rapproche des niveaux de bande de conduction tandis que ε_{f_1} se rapproche des niveaux de bandes de valence. Un premier électron peut transiter dans l'îlot vide dès que $\varepsilon_{f_2} \geq \varepsilon_1^c(0, 1)$, soit pour :

$$eV = \frac{1}{\eta}(\varepsilon_1^c + \Sigma - \varepsilon_f) \quad (4.14a)$$

tandis qu'un premier trou peut transiter dans l'îlot vide dès que $\varepsilon_{f_1} \leq \varepsilon_1^h(-1, 0)$, soit pour :

$$eV = -\frac{1}{1-\eta}(\varepsilon_1^h - \Sigma - \varepsilon_f) \quad (4.14b)$$

Les électrons pénètrent donc les premiers dans l'îlot si la polarisation 4.14a est inférieure à la polarisation 4.14b (auquel cas V_+ est défini par l'équation 4.14a). Ceci peut s'écrire indifféremment comme une condition sur ε_f :

$$\varepsilon_f - \varepsilon_m > -\left(\eta - \frac{1}{2}\right) E_g^{qp} \quad (4.15a)$$

ou comme une condition sur η :

$$\eta > \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{E_g^{qp}} \quad (4.15b)$$

$\varepsilon_m = (\varepsilon_1^c + \varepsilon_1^h)/2$ est la position du centre de la bande interdite de quasiparticules. Intéressons nous maintenant à l'interprétation de V_- . Lorsque $V < 0$ augmente (en valeur absolue), ε_{f_1} se rapproche des niveaux de bandes de valence tandis que ε_{f_2} se rapproche des niveaux de bande de conduction. Un premier trou peut transiter dans l'îlot vide dès que $\varepsilon_{f_2} \leq \varepsilon_1^h(-1, 0)$, soit pour :

$$eV = \frac{1}{\eta}(\varepsilon_1^h - \Sigma - \varepsilon_f) \quad (4.16a)$$

tandis qu'un premier électron peut transiter dans l'îlot vide dès que $\varepsilon_{f_1} \geq \varepsilon_1^c(0, 1)$, soit pour :

$$eV = -\frac{1}{1-\eta}(\varepsilon_1^c + \Sigma - \varepsilon_f) \quad (4.16b)$$

Les trous pénètrent donc les premiers dans l'îlot si :

$$\varepsilon_f - \varepsilon_m < \left(\eta - \frac{1}{2}\right) E_g^{qp} \quad (4.17a)$$

ou de façon équivalente si :

$$\eta > \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{E_g^{qp}} \quad (4.17b)$$

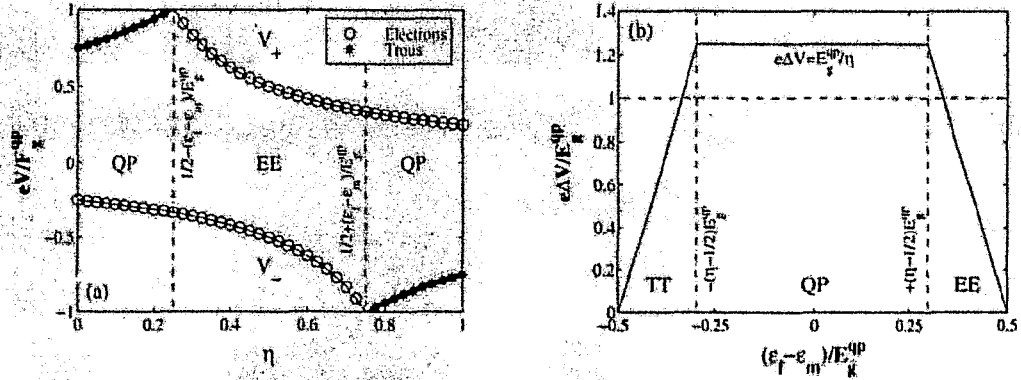


FIG. 4.1: (a) Tensions de seuil V_+ et V_- à polarisation positive et négative en fonction de η pour $\epsilon_f = 0.25E_g^{qp}$ (mesuré par rapport au centre de la bande interdite de quasiparticules $\epsilon_m = (\epsilon_1^e + \epsilon_1^h)/2$). « Electrons » (resp. « Trous ») signifie que les électrons (resp. les trous) transitent les premiers dans l'îlot vide. (b) Largeur de la ZSC ΔV en fonction de ϵ_f pour $\eta = 0.8$. « QP » signifie que $\Delta V \sim E_g^{qp}$, « EE » (resp. « TT ») signifie que les électrons (resp. les trous) transitent les premiers des deux côtés de la ZSC.

Calcul de ΔV

L'interprétation de la ZSC ΔV en fonction de η pour ϵ_f fixé (Fig. 4.1a), ou en fonction de ϵ_f pour η fixé (Fig. 4.1b) se discute aisément à partir des équations 4.15 et 4.17. Nous pouvons distinguer trois cas :

I) Les électrons pénètrent les premiers dans l'îlot d'un côté de la ZSC, et les trous de l'autre. La ZSC ΔV est alors proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules E_g^{qp} de l'îlot :

$$e\Delta V = \frac{1}{\eta} E_g^{qp} \text{ si } \eta \geq \frac{1}{2} \quad (4.18a)$$

$$e\Delta V = \frac{1}{1-\eta} E_g^{qp} \text{ si } \eta \leq \frac{1}{2}. \quad (4.18b)$$

Ce régime est mis en évidence sur les figures 4.1a et 4.1b, et a été discuté au chapitre 1. Il est plus facilement observable dans les dispositifs asymétriques où une grande partie du potentiel appliqué chute soit au travers de la jonction J1 ($\eta \sim 0$), soit au travers de la jonction J2 ($\eta \sim 1$). En outre, le niveau de Fermi ϵ_f ne doit pas être trop proche des niveaux de bandes de valence ou de bande de conduction de l'îlot.

II.a) Les électrons pénètrent les premiers dans l'îlot des deux côtés de la ZSC :

$$e\Delta V = \frac{1}{\eta(1-\eta)} (\epsilon_1^e + \Sigma - \epsilon_f) \quad (4.19)$$

Dans ces conditions, la ZSC ΔV n'est pas proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules et peut être beaucoup plus petite que celle-ci. Ce régime est aussi mis en évidence sur les figures 4.1a et 4.1b. Il apparaît généralement dans les jonctions symétriques ($\eta \sim 1/2$) et/ou lorsque le niveau de Fermi ϵ_f est trop proche des niveaux de

bande de conduction de l'îlot. η et ε_f peuvent être calculés à partir des tensions de seuil V_+ et V_- :

$$\eta = -V_-/\Delta V \quad (4.20a)$$

$$\varepsilon_f - (\varepsilon_1^e + \Sigma) = eV_+V_-/\Delta V \quad (4.20b)$$

II.b) Les trous pénètrent les premiers dans l'îlot des deux côtés de la ZSC :

$$e\Delta V = -\frac{1}{\eta(1-\eta)}(\varepsilon_1^h - \Sigma - \varepsilon_f) \quad (4.21)$$

Ce régime est mis en évidence sur la figure 4.1b. Comme dans le cas précédent, il apparaît généralement dans les jonctions symétriques et/ou lorsque le niveau de Fermi ε_f est trop proche des niveaux de bandes de valence de l'îlot. A nouveau, η et ε_f peuvent être calculés à partir des tensions de seuil V_+ et V_- :

$$\eta = V_+/\Delta V \quad (4.22a)$$

$$\varepsilon_f - (\varepsilon_1^h - \Sigma) = -eV_+V_-/\Delta V \quad (4.22b)$$

Discussion

Dans les expériences de spectroscopie tunnel présentées au chapitre 2, l'électrode E1 est un substrat métallique et l'électrode E2 une pointe STM. Les paramètres de la jonction J2 peuvent être modulés en faisant varier la distance pointe-îlot : η augmente lorsque la pointe recule. Nous démontrerons au chapitre 5 que η dépasse facilement 1/2, notamment à cause de l'effet de pointe (le champ électrique - donc la chute de potentiel - entre la pointe et le nanocristal sont d'autant plus importants que le rayon de courbure de celle-ci est petit). La bande interdite de quasiparticules (cas I) ne peut toutefois être observée que si η est suffisamment grand (Eqns. 4.15b et 4.17b). Une transition peut notamment avoir lieu entre un cas II.a ou bien II.b (à « faible » distance pointe-îlot, voir chapitre 2 Fig. 2.6a) et un cas I (à distance pointe-îlot plus importante, Fig. 2.6b) [3].

Le cas I est souvent préféré aux cas II.a et II.b car il permet de mesurer la bande interdite de quasiparticules de l'îlot et d'observer à la fois des niveaux de bandes de valence et de bande de conduction. Cependant, il n'est pas facile de démontrer que la ZSC est effectivement proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules, même après avoir reculé la pointe³. En outre, il n'est pas possible dans le cas I de calculer la valeur exacte de η , nécessaire pour une interprétation quantitative de la caractéristique $I(V)$. La seule solution à ce problème consiste donc à reculer la pointe jusqu'à ce que la largeur de la ZSC ne varie plus et de supposer avoir ainsi atteint la limite $\eta \simeq 1$ (voir chapitre

³Les variations de V_+ et V_- lorsque la pointe recule peuvent servir à interpréter la ZSC de façon fiable. En effet, lorsque η augmente (pour ε_f et Σ constants), V_+ croît (resp. décroît) si les électrons (resp. les trous) transitent les premiers à polarisation positive (Eqns. 4.14a-4.14b). De même, V_- croît (resp. décroît) si les trous (resp. les électrons) transitent les premiers à polarisation négative (Eqns. 4.16a-4.16b). Cependant, Σ augmente lorsque la pointe recule et le niveau de Fermi ε_f peut bouger de façon importante à cause de la modification des transferts de charge à l'intérieur de la structure. Ceci rend difficile l'exploitation des variations de V_+ et de V_- .

2) [4-6]. Les conditions expérimentales deviennent alors plus difficiles (courants faibles...). Dans les cas II.a ou II.b, seuls les niveaux de bande de conduction ou de bandes de valence sont accessibles. Toutefois, à la différence du cas I, la valeur exacte de η peut être calculée à partir des équations 4.20 ou 4.22. Le cas II.a se distingue aisément du cas II.b : si les électrons (resp. les trous) transitent les premiers des deux côtés de la ZSC, alors $\eta = |V_-|/\Delta V$ (resp. $\eta = V_+/\Delta V$) doit croître lorsque la pointe recule. En outre, nous pouvons avoir la certitude de nous trouver dans un cas II.a ou II.b si la ZSC est plus petite que la bande interdite de quasiparticules attendue. D'un point de vue expérimental, les cas II.a et II.b peuvent donc se révéler aussi intéressants à exploiter que le cas I.

4.2.2 Transport combiné électrons-trous

Dans ce paragraphe, nous démontrons que les électrons et les trous peuvent transiter tous les deux dans l'îlot à polarisation positive ou négative suffisamment élevée. Nous calculerons la caractéristique $I(V)$ dans ce régime de transport combiné électrons-trous au paragraphe 4.3. Nous supposons que $\eta > 1/2$ et que les électrons (resp. les trous) pénètrent les premiers dans l'îlot à polarisation positive (resp. négative), autrement dit que les conditions 4.15 et 4.17 sont vérifiées (comme dans la plupart des expériences du chapitre 2). La ZSC est donc proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules. Les autres cas sont des généralisations immédiates de celui-ci.

Un argument simple

A polarisation positive, les électrons transitent les premiers de l'électrode E2 dans l'îlot vide. A chaque fois qu'un électron est ajouté à l'îlot, tous les niveaux d'énergie ε_i^e et ε_i^h sont décalés de U par rapport aux niveaux de Fermi ε_{f1} et ε_{f2} (voir les définitions 4.1a et 4.1b des énergies de transition et la figure 4.2). Le niveau de Fermi ε_{f1} se rapproche donc des niveaux de bandes de valence ε_i^h , si bien que les trous finissent par transiter de l'électrode E1 dans l'îlot lorsque celui-ci contient un nombre suffisant d'électrons n_0 (et à polarisation inférieure à 4.14b). A polarisation négative, le même raisonnement montre que les électrons transitent dans l'îlot dès que celui-ci contient un nombre suffisant de trous p_0 . Nous notons V_+^{eh} et V_-^{eh} les tensions de seuils pour le transport combiné électrons-trous à polarisation positive et négative.

Discussion

Le calcul détaillé de n_0 , p_0 , V_+^{eh} et V_-^{eh} est reporté dans l'annexe E (paragraphe E.1). Nous allons simplement minorer V_+^{eh} (et $|V_-^{eh}|$) afin de préciser les conditions dans lesquelles le transport combiné électrons-trous peut modifier l'interprétation d'une expérience de spectroscopie tunnel.

Nous pouvons minorer V_+^{eh} de la façon suivante. Un électron peut transiter au travers de la jonction J2 dans l'îlot contenant $n_0 - 1$ électrons dès que :

$$\varepsilon_{f2} \geq \varepsilon_{n_0}^e(n_0 - 1, n_0) = \varepsilon_{n_0}^e - \eta eV + (n_0 - 1)U + \Sigma \quad (4.23)$$

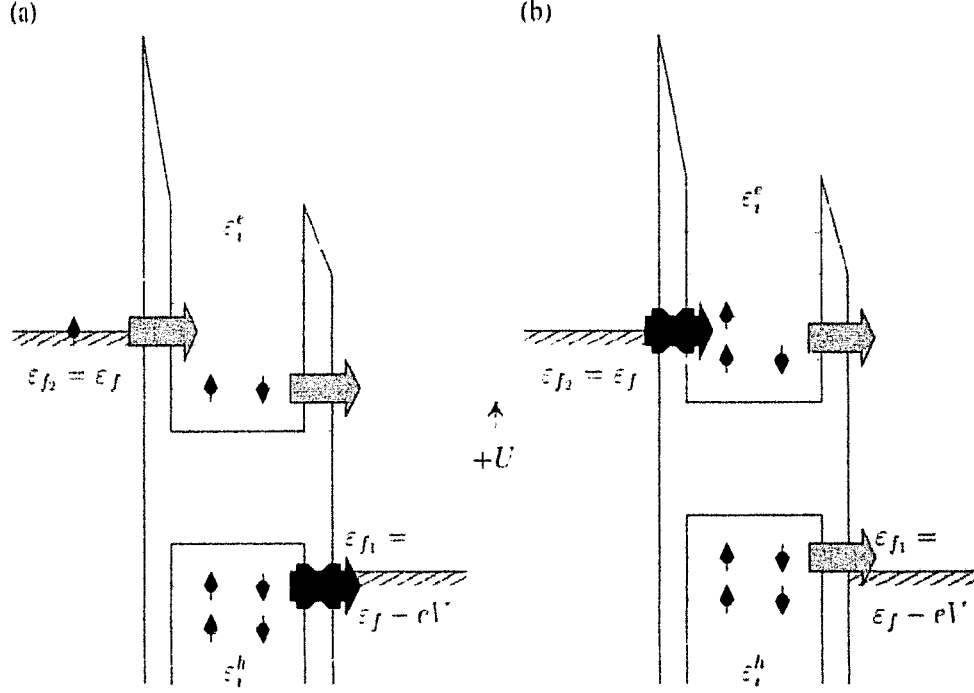


FIG. 4.2: Transport combiné d'électrons et de trous à polarisation positive élevée $eV \gtrsim E_g^0$. (a) Un électron transite au travers de la jonction J2 dans l'îlot contenant $n_0 - 1$ électrons. Les niveaux ε_1^e et ε_1^h sont décalés de l'énergie d'addition U . (b) Un premier trou peut alors transiter au travers de la jonction J1 dans l'îlot contenant maintenant n_0 électrons.

Cette transition est représentée sur la figure 4.2a. Un premier trou peut alors transiter au travers de la jonction J1 dans l'îlot contenant maintenant n_0 électrons si :

$$\varepsilon_{f1} \leq \varepsilon_1^h(n_0 - 1, n_0) = \varepsilon_1^h - \eta eV + n_0 U - \Sigma \quad (4.24)$$

Cette transition est représentée sur la figure 4.2b. Pour qu'un trou transite dans l'îlot contenant n_0 électrons, il est donc nécessaire que :

$$eV = \varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1} \geq \varepsilon_{n_0}^e - \varepsilon_1^h \geq E_g^0 \quad (4.25)$$

où $E_g^0 = \varepsilon_1^e - \varepsilon_1^h$ est la bande interdite HOMO-LUMO de l'îlot. Un résultat similaire peut être établi pour $V < 0$. Il ne peut donc y avoir de transport combiné électrons-trous tant que $e|V| < E_g^0$. Par conséquent, dans toute expérience de spectroscopie tunnel, le transport d'électrons ou de trous seuls est garanti tant que $e|V|$ est inférieur à la bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 de l'îlot⁶. La possibilité d'un transport combiné électrons-trous doit toujours être envisagée lorsqu'une expérience de spectroscopie tunnel est menée à polarisation élevée $e|V| > E_g^0$.

A l'aide des équations E.3 et E.4 de l'annexe E, nous pouvons par ailleurs encadrer V_+^{eh} de la façon suivante :

$$\varepsilon_{n_0}^e - \varepsilon_1^h \leq eV_+^{eh} \leq \varepsilon_{n_0+1}^e - \varepsilon_1^h + U \quad (4.26)$$

⁶Ce résultat est valable quels que soient η et ε_f (dans la bande interdite de quasiparticules).

4.3. Conséquences du transport combiné électrons-trous sur la caractéristique $I(V)$

$e|V_+^{eh}|$ (et de même $e|V_-^{eh}|$) reste donc très proche de la bande interdite HOMO-LUMO de l'îlot si les niveaux ε_i^e (resp. ε_i^h) sont peu espacés.

Enfin, il faut prendre garde au fait qu'un courant significatif de trous ne circule pas nécessairement dès que $V \geq V_+^{eh}$. Si $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$ notamment (voir paragraphe 1.3.1 du chapitre 1), les électrons injectés dans l'îlot par l'électrode E2 quittent très rapidement celui-ci au travers de la jonction J1. La probabilité que l'îlot contienne les n_0 électrons nécessaires pour qu'un trou transite si $V \gtrsim V_+^{eh}$ est donc (presque) nulle. L'injection des trous alors est retardée jusqu'à ce que V soit supérieur à la polarisation définie par l'équation 4.14b, polarisation à laquelle les trous peuvent enfin transiter dans l'îlot vide (voir paragraphe 4.3.2).

4.2.3 Position des pics de conductance

Nous rappelons qu'à $T \rightarrow 0$ K la caractéristique $I(V)$ prend la forme d'un escalier. Une marche (un pic dans la conductance différentielle $G(V) = dI(V)/dV$) apparaît chaque fois qu'une nouvelle transition tunnel devient possible. La position de tous les pics de conductance observables à polarisation positive et négative est détaillée dans le paragraphe E.2 de l'annexe E. Nous distinguerons deux types de pics de conductance :

i) Les *pics d'addition* correspondent à des transitions vers un nouvel état de charge q qui n'était pas encore accessible à l'îlot auparavant.

ii) Les *pics d'excitation* correspondent à des transitions vers un état de charge q qui était déjà accessible à l'îlot auparavant.

L'amplitude relative des pics d'addition et des pics d'excitation dépend du rapport Γ_1/Γ_2 . Supposons par exemple que les électrons transitent seuls de l'électrode E2 dans l'îlot, puis de l'îlot dans l'électrode E1 ($0 < V < V_+^{eh}$). Si $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$ (voir chapitre 1 paragraphe 1.3.2), les électrons s'accumulent dans l'îlot et remplissent les niveaux ε_i^e successifs. Chaque pic de conductance est un pic d'addition qui correspond à l'injection d'un électron supplémentaire dans l'îlot (transition $q \rightarrow q+1$). À l'inverse, si $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$ (voir chapitre 1 paragraphe 1.3.1), l'îlot est vide chaque fois qu'un électron transite depuis l'électrode E2. Nous n'observons alors que le premier pic d'addition (injection d'un premier électron dans l'îlot vide sur le niveau ε_1^e) et tous les pics d'excitation associés (injection d'un électron dans l'îlot vide sur les autres niveaux ε_i^e). Dans les cas intermédiaires ($\Gamma_1 \sim \Gamma_2$) nous pourrions observer des pics d'addition et d'excitation d'amplitudes équivalentes (voir paragraphe 4.4.2). Nous allons maintenant étudier les effets du transport combiné électrons-trous sur la caractéristique $I(V)$.

4.3 Conséquences du transport combiné électrons-trous sur la caractéristique $I(V)$

Au chapitre 1 (paragraphe 1.3), nous avons discuté l'allure de la caractéristique $I(V)$ dans deux cas limites $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$ (spectre d'addition) et $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$ (spectre d'excitation). Nous avons alors supposé que seuls les électrons (resp. les trous) transitaient dans l'îlot à polarisation positive (resp. négative), et nous avons négligé la possibilité d'un transport

combiné électrons-trous. Dans ce paragraphe, nous complétons cette discussion en tenant cette fois compte du transport combiné électrons-trous.

Nous étudions les effets du transport combiné électrons-trous sur la caractéristique $I(V)$ pour un îlot modèle : les niveaux ε_i^h et ε_i^e , tous deux fois dégénérés, sont uniformément distribués sous le HOMO ε_1^h et au dessus du LUMO ε_1^e . Les écarts entre doublets successifs sont respectivement notés $\delta_e = \varepsilon_{2n}^e - \varepsilon_{2n-1}^e$ et $\delta_h = \varepsilon_{2n-1}^h - \varepsilon_{2n}^h$. Nous supposons toujours que les électrons (resp. les trous) transitent les premiers dans l'îlot pour $V > 0$ (resp. $V < 0$). Comme au chapitre 1, nous posons $\Gamma_{e,1}^e = \Gamma_{h,1}^h = \Gamma_1$ et $\Gamma_{e,2}^e = \Gamma_{h,2}^h = \Gamma_2$, et nous calculons le courant dans deux cas limites indépendants du taux de recombinaison $R(n, p)$, i) $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$, et ii) $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$. Nous discuterons les effets de taux de recombinaison $R(n, p)$ sur la caractéristique $I(V)$ au paragraphe 4.3.3.

4.3.1 $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$

Cette discussion complète celle du paragraphe 1.3.2 du chapitre 1. Si $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$, l'îlot reste proche de l'équilibre avec l'électrode E2 qui lui impose son potentiel électrochimique $\varepsilon_{f2} = \varepsilon_f$. Dès qu'un électron ou un trou transite au travers de la jonction J1, l'équilibre est rétabli au travers de la jonction J2. Nous remplaçons donc les probabilités $\sigma_{n,p}$ par la distribution d'équilibre $\sigma_{n,p}^{eq}$. Pour $T \rightarrow 0$ K et $V > 0$, l'électrode E2 injecte un nombre maximum d'électrons $n_{\max}$ dans l'îlot :

$$\sigma_{n,p} \sim \sigma_{n,p}^{eq} = \delta_{n,n_{\max}} \cdot \delta_{p,0} \quad (4.27a)$$

pour (voir annexe E Eqn. E.7) :

$$\frac{1}{\eta} (\varepsilon_{n_{\max}}^e + (n_{\max} - 1)U + \Sigma - \varepsilon_f) \leq eV < \frac{1}{\eta} (\varepsilon_{n_{\max}+1}^e + n_{\max}U + \Sigma - \varepsilon_f) \quad (4.27b)$$

Ces électrons quittent lentement l'îlot au travers de la jonction J1 avec la fréquence de transition $\omega_{1+}^e(n_{\max}, 0) = n_{\max}\Gamma_1$. Si possible, les trous transitent aussi dans l'îlot avec la fréquence de transition :

$$\omega_{1+}^h(n_{\max}, 0) = n_h\Gamma_1 \quad (4.28)$$

où n_h est le nombre de niveaux ε_i^h qui peuvent accueillir un trou dans l'îlot chargé avec $n_{\max}$ électrons, c'est à dire le nombre d'énergies de transition $\varepsilon_i^h(n_{\max}-1, n_{\max})$ supérieures au niveau de Fermi $\varepsilon_{f1} = \varepsilon_f - eV$. Ces trous quittent rapidement l'îlot au travers de la jonction J2 ou se recombinent avec un électron. En résumé, pour $V > 0$:

$$I_1^e = e\omega_{1+}^e(n_{\max}, 0) = n_{\max}e\Gamma_1 \quad (4.29a)$$

$$I_1^h = e\omega_{1+}^h(n_{\max}, 0) = n_h e\Gamma_1 \quad (4.29b)$$

$$I = I_1^e + I_1^h = (n_{\max} + n_h)e\Gamma_1 \quad (4.29c)$$

Des expressions similaires peuvent être établies pour $V < 0$, l'îlot étant chargé avec un nombre maximum de trous $p_{\max}$.

Une caractéristique $I(V)$ dans le cas $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$ est représentée sur la figure 4.3. Les électrons (resp. les trous) pénètrent les premiers dans l'îlot pour $V > 0$ (resp. $V < 0$)

4.3. Conséquences du transport combiné électrons-trous sur la caractéristique $I(V)$

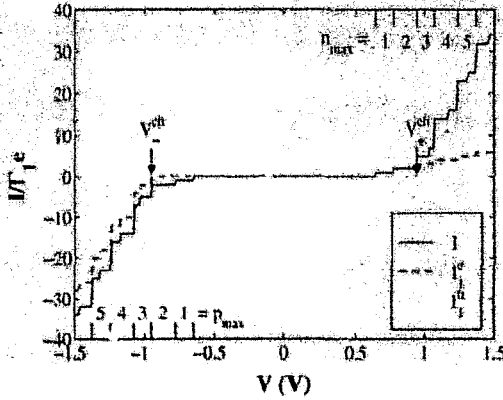


FIG. 4.3: Caractéristique $I(V)$ dans le cas $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$. Les courants d'électrons (I_1^e) et de trous (I_1^h) au travers de la jonction J1 et le courant total $I = I_1^e + I_1^h$ sont représentés. Les valeurs de $n_{\max}$ et $p_{\max}$, ainsi que les tensions de seuil pour le transport combiné électrons-trous V_+^{eh} et V_-^{eh} sont indiquées sur la figure. $U = 0.1$ eV, $\eta = 0.775$, $\varepsilon_1^h - \Sigma = 0$ eV, $\varepsilon_1^e + \Sigma = 1$ eV, $\delta_e = \delta_h = 33$ meV, et $\varepsilon_f = 0.5$ eV.

et remplissent les niveaux ε_i^e (resp. ε_i^h) successifs. Les tensions de seuil pour le transport combiné électrons-trous sont $V_+^{eh} = 0.95$ V ($n_0 = 3$) et $V_-^{eh} = -0.95$ V ($p_0 = 3$). Nous reconnaissons pour $|V| < 0.95$ V le spectre d'addition de la figure 1.8 du chapitre 1. Deux marches d'addition consécutives sont associées à chaque niveau deux fois dégénéré. Dès que $V \geq 0.95$ V, les trous transitent dans l'îlot et le courant augmente avec le nombre de canaux disponibles n_h (qui croît d'autant plus vite que la densité d'états de bandes de valence ε_i^h est grande). Un spectre d'excitation de trous se superpose au spectre d'addition des électrons. Plusieurs marches d'excitation peuvent s'insérer entre deux marches d'addition successives, rendant l'interprétation de la caractéristique $I(V)$ plus difficile (un marche d'excitation est visible entre deux marches d'addition successives sur la figure 4.3). Néanmoins, les marches d'addition restent en général les plus importantes, car l'addition d'un électron s'accompagne souvent de l'ouverture d'un grand nombre de canaux de trous (quatre sur la figure 4.3). Des conclusions similaires peuvent être tirées pour $V < 0$.

4.3.2 $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$

Cette discussion complète celle du paragraphe 1.3.1 du chapitre 1. Cette fois, l'îlot reste proche de l'équilibre avec l'électrode E1 qui lui impose son potentiel électrochimique $\varepsilon_{f1} = \varepsilon_f - eV$. Nous remplaçons à nouveau les probabilités $\sigma_{n,p}$ par la distribution d'équilibre $\sigma_{n,p}^{eq}$. Pour $T \rightarrow 0$ K et $V > 0$, l'électrode E1 injecte un nombre maximum de trous $p_{\max}$ dans l'îlot :

$$\sigma_{n,p} \sim \sigma_{n,p}^{eq} = \delta_{n,0} \cdot \delta_{p,p_{\max}} \quad (4.30a)$$

pour (voir annexe E Eqn E.8) :

$$-\frac{1}{1-\eta}(\varepsilon_{p_{\max}+1}^h - p_{\max}U - \Sigma - \varepsilon_f) < eV \leq -\frac{1}{1-\eta}(\varepsilon_{p_{\max}}^h - (p_{\max}-1)U - \Sigma - \varepsilon_f) \quad (4.30b)$$

Les trous quittent l'îlot au travers de la jonction J2 avec la fréquence de transition $\omega_{2-}^h(0, p_{\max}) = p_{\max}\Gamma_2$, tandis que les électrons transitent dans l'îlot au travers de la jonction J2 avec la fréquence de transition :

$$\omega_{2+}^e(0, p_{\max}) = n_e\Gamma_2 \quad (4.31)$$

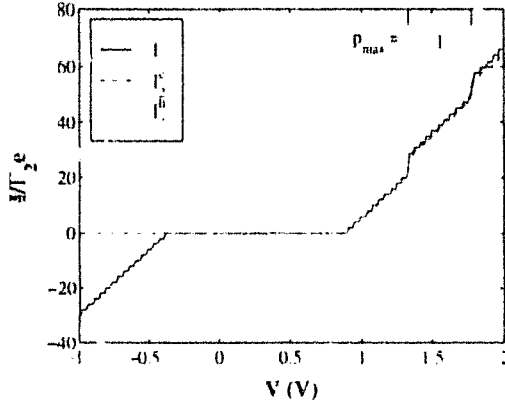


FIG. 4.4: Caractéristique $I(V)$ dans le cas $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$. Les courants d'électrons (I_2^e) et de trous (I_2^h) au travers de la jonction J2 et le courant total $I = I_2^e + I_2^h$ sont représentés. La valeur de $p_{\max}$ est indiquée sur la figure. Les paramètres sont les mêmes que pour la figure 4.3, sauf $\varepsilon_f = 0.3$ eV.

Comme précédemment, n_e est le nombre de niveaux ε_i^e qui peuvent accueillir un électron dans l'îlot chargé avec $p_{\max}$ trous, c'est à dire le nombre d'énergies de transition $\varepsilon_i^e(-p_{\max}, -p_{\max} + 1)$ supérieures au niveau de Fermi $\varepsilon_{f_2} = \varepsilon_f$. Ces électrons quittent rapidement l'îlot ou se recombinent avec un trou. Finalement, pour $V > 0$:

$$I_2^h = e\omega_{2-}^h(0, p_{\max}) = p_{\max}e\Gamma_2 \quad (4.32a)$$

$$I_2^e = e\omega_{2+}^e(0, p_{\max}) = n_e e\Gamma_2 \quad (4.32b)$$

$$I = I_2^e + I_2^h = (n_e + p_{\max})e\Gamma_2 \quad (4.32c)$$

A nouveau, des équations similaires peuvent être établies pour $V < 0$, l'îlot étant chargé avec un nombre maximum d'électrons $n_{\max}$.

Une caractéristique $I(V)$ dans le cas $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$ est représentée sur la figure 4.4. A polarisation positive $V < 1.33$ V, seuls les électrons transitent dans l'îlot, mais ils le quittent très rapidement au travers de la jonction J1 (cf. spectre d'excitation de la figure 1.7 du chapitre 1). La séparation entre les pics d'excitation, très denses, est proportionnelle à l'écart entre niveaux d'énergie ε_i^e . Bien que $V_+^{eh} = 0.9$ V ($n_0 = 1$), il n'y a pas de courant de trous tant que $V < 1.33$ V (polarisation à laquelle les trous peuvent transiter dans l'îlot vide). En effet, la probabilité $\sigma_{1,0}$ de trouver dans l'îlot l'électron nécessaire pour injecter un trou à $V = V_+^{eh}$ est nulle, parce que l'îlot n'est pas chargé par les électrons. Dès que $V > 1.33$ V, les trous remplissent les niveaux ε_i^h successifs⁷. Chaque marche d'addition de trous s'accompagne de l'ouverture de canaux d'électrons supplémentaires. Des conclusions similaires peuvent être tirées pour $V < 0$.

Pour conclure ce paragraphe, remarquons que les spectres d'addition et d'excitation pour une particule (électron ou trou) peuvent être observés sur la même caractéristique $I(V)$ lorsque cette particule transite la première des deux cotés de la ZSC dans une jonction asymétrique ($\Gamma_1 \gg \Gamma_2$ ou $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$). Dans ce cas, le spectre d'addition est observé d'un côté de la ZSC, et le spectre d'excitation de l'autre.

⁷Dans la limite où la densité d'états de bande de conduction $\rho_c = 1/\delta_c$ est grande, les marches d'addition de trous de la caractéristique $I(V)$ sont séparées par des zones linéaires avec une pente $1/R_2 = e^2\rho_c\Gamma_2$ (cf. cas métallique [1]).

4.3.3 Influence du taux de recombinaison $R(n, p)$ sur la caractéristique $I(V)$

De façon générale, si $\Gamma_{i,1}^e = \Gamma_{i,1}^h = \Gamma_1 \forall i$, $\Gamma_{i,2}^e = \Gamma_{i,2}^h = \Gamma_2 \forall i$, et $T \rightarrow 0$ K, la recombinaison électrons-trous n'a aucune influence sur le courant total I . En effet, la recombinaison électrons-trous conserve la charge de l'îlot et redistribue dans cette limite les porteurs entre des niveaux qui ont tous les mêmes probabilités de transition avec les électrodes.

Le taux de recombinaison $R(n, p)$ modifie essentiellement la distribution des états de charge accessibles dans l'îlot et la contribution relative des courants I_1^e et I_1^h au travers de la jonction J1, I_2^e et I_2^h au travers de la jonction J2. Si $R(n, p) \gg (\Gamma_1 + \Gamma_2)$, les électrons et les trous se recombinaient plus vite à l'intérieur de l'îlot qu'ils ne sont échangés avec les électrodes. La probabilité de voir coexister dans l'îlot un grand nombre d'électrons et de trous est faible. Au contraire, si $R(n, p) \ll (\Gamma_1 + \Gamma_2)$, les électrons et les trous sont échangés avec les électrodes plus vite qu'ils ne se recombinaient. La probabilité de voir coexister dans l'îlot un grand nombre d'électrons et de trous est alors beaucoup plus importante. Nous étudierons spécifiquement les effets du taux de recombinaison $R(n, p)$ sur un exemple au paragraphe 4.4.

Nous appliquons maintenant le modèle du paragraphe 4.1 aux nanocristaux d'InAs présentés au chapitre 2 (paragraphe 2.3) [4-8]. Au paragraphe 4.5, nous calculons le spectre d'excitation d'un nanocristal de CdSe et comparons aux résultats expérimentaux de E. Bakkers et D. Vanmaekelbergh (cf. chapitre 2 paragraphe 2.4) [3, 9].

4.4 Spectre d'addition des nanocristaux d'InAs

L'objectif de ce paragraphe est d'affiner l'interprétation des spectres de conductance mesurés par U. Banin *et al.* sur des nanocristaux d'InAs déposés sur hexanedithiol/or (chapitre 2, Fig. 2.3) [4, 7, 8]. Nous nous intéresserons en particulier au nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm de la figure 2.3a,b, mais nos conclusions s'appliquent également à tous les nanocristaux de la figure 2.3c. Nous discuterons à cette occasion l'influence du taux de recombinaison et de la température sur la caractéristique $I(V)$.

4.4.1 Modèle

Nous calculons la caractéristique $I(V)$ d'un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm avec le modèle du paragraphe 4.1 et la structure électronique de liaisons fortes du chapitre 3 (Figs. 3.9 et 3.10). Nous rappelons que J1 désigne la jonction nanocristal/substrat et J2 la jonction pointe/nanocristal. Nous devons ajuster les paramètres suivants du modèle : C_1 et C_2 (ou U et η), ε_f , $\Gamma_{i,\alpha}^e$, $\Gamma_{i,\alpha}^h$ et τ .

Calcul de U , η , et ε_f

Nous ajustons U et η sur la largeur ΔV de la ZSC expérimentale et sur l'écart moyen δV entre les deux pics de conductance attribués à l'état $1S_e$ et entre les six pics de conductance attribués à l'état $1P_e$ sur la figure 2.3b. En supposant, comme les auteurs de

la référence [4], que les électrons (resp. les trous) transitent les premiers dans l'îlot pour $V > 0$ (resp. $V < 0$), nous pouvons établir le système d'équations suivant (voir par ex. chapitre 1 paragraphe 1.3.2) :

$$e\delta V = U/\eta \quad (4.33a)$$

$$e\Delta V = (\varepsilon_1^e - \varepsilon_1^h + U)/\eta \quad (4.33b)$$

ε_1^h et ε_1^e sont les énergies du HOMO et du LUMO calculées en liaisons fortes (voir Fig. 3.9). Nous obtenons ainsi $U = 100$ meV et $\eta = 0.9$, soit $C_1 = 1.44$ aF et $C_2 = 0.16$ aF. η est proche de 1 comme l'avaient affirmé U. Banin *et al.* [4]. Nous avons démontré dans l'annexe A qu'il était impossible de positionner le niveau de Fermi ε_f à partir de considérations simples sur les travaux de sortie ou affinités électroniques des différents matériaux. Aussi ajustons nous $\varepsilon_f = 0.5$ eV sur la position du centre de la ZSC⁸. Par construction, nous reproduisons la ZSC expérimentale avec ces valeurs de U , η et ε_f . C'est donc l'accord avec les autres éléments de la caractéristique $I(V)$ qui permettra de valider ce modèle.

Calcul de $\Gamma_{1,\alpha}^e$, $\Gamma_{1,\alpha}^h$ et τ

Un calcul complet des éléments de matrice de transfert [10, 11] des jonctions J1 et J2 est difficile sinon impossible à réaliser. Nous ne connaissons pas précisément la disposition des molécules d'hexanedithiol ou de TOP autour du nanocristal et leurs interactions avec sa surface, la pointe STM et le substrat d'or. D'autre part, l'approximation WKB [12], couramment utilisée pour modéliser les jonctions tunnel, ne nous a pas semblé adaptée au problème. Sa validité est discutable car le mécanisme de couplage (au moins pour la jonction J1, sans doute aussi pour la jonction J2) implique les niveaux discrets des molécules d'hexanedithiol ou de TOP, et non pas un continuum d'états. En outre, nous ne disposons d'aucune estimation fiable des hauteurs de barrière des jonctions J1 et J2.

Les valeurs de $\Gamma_{1,\alpha}^e$ et $\Gamma_{1,\alpha}^h$ n'ont toutefois aucune influence sur la position des pics de conductance, qui nous intéresse avant tout. Par conséquent, nous avons décidé d'adopter la description la plus simple possible des jonctions J1 et J2 qui soit compatible avec l'intensité du courant mesuré. Nous posons :

$$\begin{aligned} \Gamma_{1,\alpha}^e &= \Gamma_1^e \quad \forall \alpha & \Gamma_{2,\alpha}^e &= \Gamma_2^e \quad \forall \alpha \\ \Gamma_{1,\alpha}^h &= \Gamma_1^h \quad \forall \alpha & \Gamma_{2,\alpha}^h &= \Gamma_2^h \quad \forall \alpha \end{aligned} \quad (4.34)$$

Nous pouvons estimer Γ_1^e , Γ_2^e , Γ_1^h et Γ_2^h à partir de la caractéristique $I(V)$ expérimentale. La hauteur relative des deux marches attribuées à l'état $1S_e$ permet notamment de déterminer le rapport Γ_2^e/Γ_1^e . En effet, nous pouvons résoudre analytiquement les équations du courant pour un modèle à un unique niveau deux fois dégénéré, valable pour ces deux marches. Le rapport I_2/I_1 entre le courant sur la seconde marche et le courant sur la première marche vaut :

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{1 + 2\alpha}{1 + \alpha} \quad \text{où } \alpha = \frac{\Gamma_2^e}{\Gamma_1^e} \quad (4.35)$$

⁸Il s'agit du centre de la ZSC mesuré sur les courbes originales communiquées par les auteurs de la référence [4], et non du centre de la ZSC mesuré sur les courbes de la figure 2.3 du chapitre 2 qui ont été décalées horizontalement.

Sur la caractéristique $I(V)$ de la figure 2.3a, $J_2/I_1 \sim 1.5$ d'où $\Gamma_1^e \sim \Gamma_2^e$. Nous avons généralisé ce résultat aux trous et nous avons ajusté $\Gamma_1^e = \Gamma_2^e = 6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ et $\Gamma_1^h = \Gamma_2^h \approx 3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ sur l'intensité du courant au voisinage de la ZSC à polarisation positive et négative respectivement. $h(\Gamma_1^e + \Gamma_2^e) \approx 0.8 \text{ } \mu\text{eV}$ est très inférieur à l'écart entre niveaux successifs (quelques dixièmes de meV à quelques centaines de meV) et à $kT = 0.36 \text{ meV}$ pour $T = 4.2 \text{ K}$. Les conditions de couplage faible (chapitre 1 Equ. 1.8 et note 17) sont donc vérifiées. En outre, les couplages tunnel avec les électrodes E1 et E2 apparaissent équivalents, ce qui remet en question l'interprétation de la caractéristique $I(V)$ en tant que pur spectre d'addition proposée au chapitre 2.

Le temps de recombinaison radiative $\tau_r \sim 1 \text{ ns}$ dans InAs et CdSe massifs est court. La recombinaison radiative dans les nanocristaux de CdSe est beaucoup plus lente ($\tau_r \sim 1 \text{ } \mu\text{s}$) [13]. En effet, l'état fondamental de l'exciton dans les nanocristaux est un état triplet, peu radiatif, nettement séparé de l'état singulet, très radiatif [14, 15]. τ_r n'a à notre connaissance jamais été mesuré dans les nanocristaux d'InAs, mais est certainement très long lui aussi, pour les mêmes raisons [16]. Néanmoins, l'effet Auger dans l'îlot chargé accélère la recombinaison des porteurs (avec sans doute un temps de recombinaison Auger $\tau_a \lesssim 1 \text{ ns}$). En l'absence de données fiables, et compte tenu du fait que $R(n, p)$ a peu d'influence sur le courant total I , nous calculerons la caractéristique $I(V)$ dans les cas « limites » $\tau = 1 \text{ ns}$ ($R(n, p) \lesssim \Gamma_1 + \Gamma_2$) et $\tau = 1 \text{ } \mu\text{s}$ ($R(n, p) \gg \Gamma_1 + \Gamma_2$). Nous étudierons les effets de τ sur la contribution relative des courants d'électrons et de trous au travers de chaque jonction.

4.4.2 Interprétation de la caractéristique $I(V)$

La caractéristique $I(V)$ calculée pour un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4 \text{ nm}$ est représentée sur la figure 4.5a ($\tau = 1 \text{ ns}$). La conductance différentielle $G(V)$ calculée en dérivant numériquement la caractéristique $I(V)$ est représentée sur la figure 4.5b. Les courbes $I(V)$ et $G(V)$ mesurées sont également reportées sur ces figures (chapitre 2 Fig. 2.3a,b) [4]. La caractéristique $I(V)$ calculée à $T = 4.2 \text{ K}$ a été convoluée avec une gaussienne de paramètre $\sigma = 15 \text{ mV}$ pour faciliter la comparaison entre le spectre de conductance théorique et le spectre de conductance expérimental. La conductance différentielle $G(V)$ calculée en dérivant la caractéristique $I(V)$ brute (avant convolution) est représentée sur la figure 4.7. Les pics de conductance de la figure 4.7 sont plus nombreux et plus fins que ceux de la figure 4.5b. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'élargissement des pics de conductance expérimentaux, bien qu'aucun élément ne permette de conclure avec certitude : instabilité de la jonction pointe/nanocristal, chauffage de la distribution électronique par le courant (la largeur des pics de conductance expérimentaux est bien reproduite par un calcul effectué à $T \sim 100 \text{ K}$)...

Il y a pratiquement correspondance univoque entre les pics de conductance calculés et les pics de conductance expérimentaux sur la figure 4.5b. Les caractéristiques $I(V)$ et $G(V)$ sont notamment bien reproduites pour $V < 0$ (à l'exception d'un pic de conductance manquant pour $V \approx -1.1 \text{ V}$), où nous avons remis en question leur interprétation. L'intensité du courant calculé est globalement satisfaisante, eu égard à la simplicité du modèle adopté pour les jonctions J1 et J2. Les électrons (resp. les trous) transitent les premiers de la pointe STM dans l'îlot pour $V > 0$ (resp. $V < 0$). Les tensions de seuil

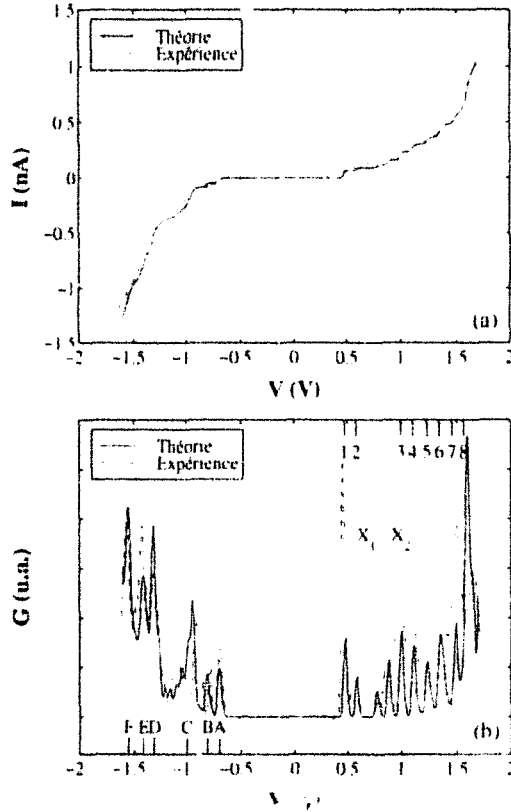


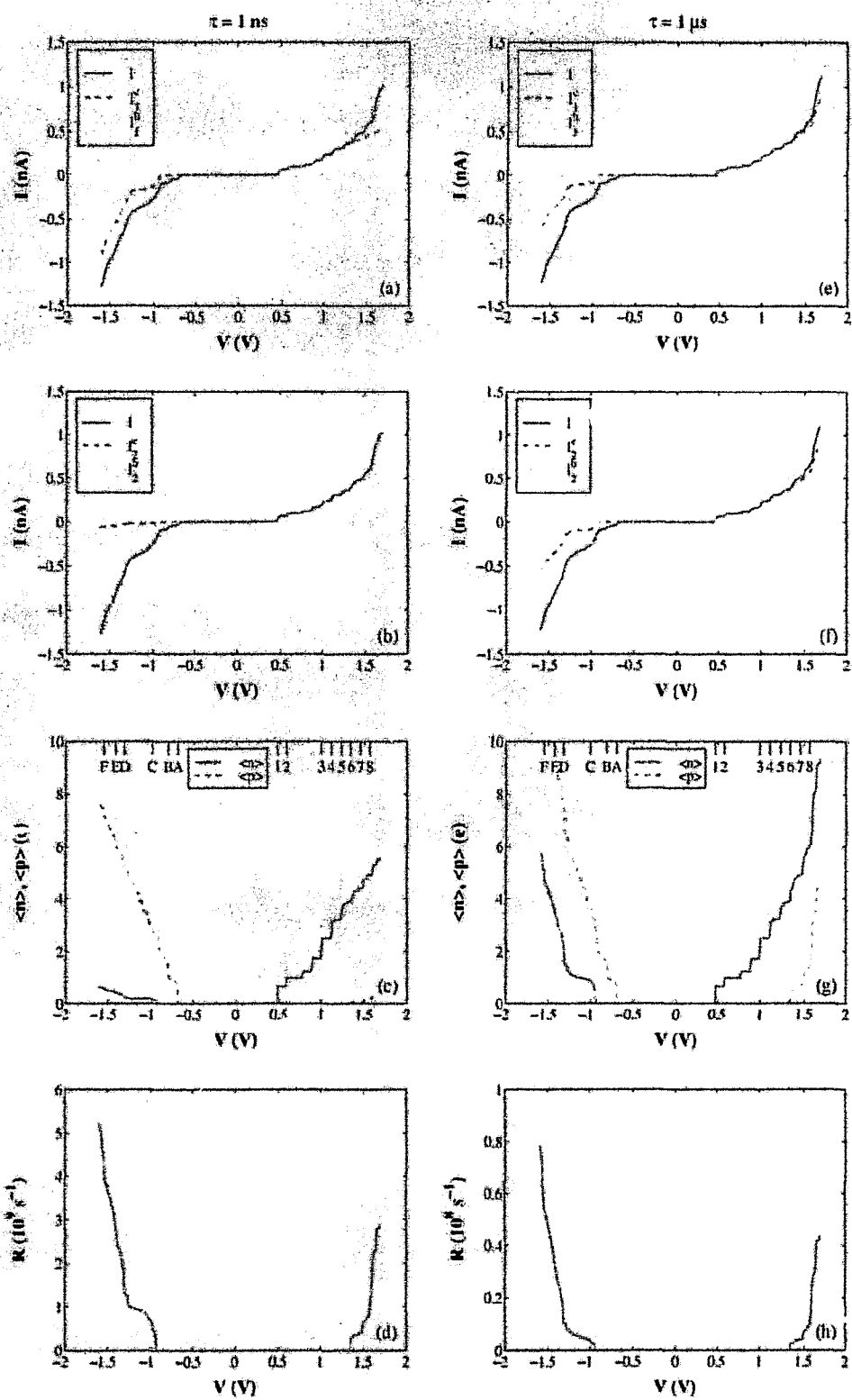
FIG. 4.5: (a) Caractéristique $I(V)$ calculée ($\tau = 1$ ns) et expérimentale pour un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm. La caractéristique $I(V)$ calculée à $T = 4.2$ K a été convoluée avec une gaussienne de paramètre $\sigma = 15$ mV. (b) Conductance différentielle $G(V)$ calculée et expérimentale, obtenue en dérivant numériquement la caractéristique $I(V)$. La position des principales structures (1-8, A-F, X_1 , X_2) est indiquée.

calculées pour le transport combiné électrons-trous sont $V_{\pm}^{eh} = 1.31$ V ($n_0 = 6$) et $V_{\pm}^{eh} = -0.98$ V ($p_0 = 3$). Le transport combiné électrons-trous est bien visible sur les figures 4.6a-d. Les figures 4.6a et b représentent respectivement les courants d'électrons I_1^e et de trous I_1^h au travers de la jonction J1, et ceux I_2^e et I_2^h au travers de la jonction J2. La figure 4.6c représente les nombres moyens d'électrons $\langle n \rangle$ et de trous $\langle p \rangle$ dans l'îlot, et la figure 4.6d le nombre moyen de recombinaisons électrons-trous par unité de temps⁹, $R = |I_2^e - I_1^e|/e = |I_2^h - I_1^h|/e$. Les courants d'électrons et de trous sont tous les deux non nuls pour $V > V_{+}^{eh}$ et $V < V_{-}^{eh}$ (de même que $\langle n \rangle$ et $\langle p \rangle$). Leur intensité relative au travers de chaque jonction sera discutée au paragraphe 4.4.3. En outre, R augmente rapidement dans le régime de transport combiné électrons-trous. Celui-ci modifie sensiblement l'interprétation des

⁹ I_1^e , I_1^h , I_2^e et I_2^h ont été convolués avec une gaussienne de paramètre $\sigma = 15$ mV, mais pas $\langle n \rangle$, $\langle p \rangle$ et R .

FIG. 4.6: (page suivante) Propriétés de transport d'un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm, calculées pour (a)-(d) $\tau = 1$ ns et (e)-(h) $\tau = 1$ μ s. (a) et (e) Courants d'électrons I_1^e et de trous I_1^h au travers de la jonction J1. (b) et (f) Courants d'électrons I_2^e et de trous I_2^h au travers de la jonction J2. (c) et (g) Nombre moyen d'électrons $\langle n \rangle$ et de trous $\langle p \rangle$ dans l'îlot. La ligne en pointillés représente le nombre maximal d'électrons $n_{\max}$ ($V > 0$) ou de trous $p_{\max}$ ($V < 0$) que l'îlot peut accueillir dans la limite $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$ (voir paragraphe 4.3.1). (d) et (h) Nombre moyen $R = |I_2^e - I_1^e|/e = |I_2^h - I_1^h|/e$ de recombinaisons électrons-trous par unité de temps.

4.4. Spectre d'addition des nanocristaux d'InAs



caractéristiques $I(V)$, que nous détaillons maintenant.

Polarisation V positive

Comme le montre la figure 4.7, le spectre de conductance à $T = 4.2$ K (avant convolution) contient de très nombreux pics, notamment à polarisation élevée. Après convolution (Fig. 4.5b), ces pics se regroupent en dix structures à polarisation positive (1 à 8 et X_1 , X_2), dont nous allons qualitativement décrire le contenu.

Les structures 1 et 2 sont deux pics d'addition qui correspondent au remplissage du LUMO $1S_e$ avec un puis deux électrons ($q = 1, 2$). Les structures 3 à 8 contiennent de même les pics d'addition qui correspondent au remplissage progressif du niveau $1P_e$ six fois dégénéré ($q = 3, \dots, 8$). Bien que l'îlot puisse accueillir jusqu'à deux électrons entre les pics 2 et 3, il n'en contient souvent qu'un voir même zéro ($\langle n \rangle < 2$ sur la figure 4.6c). En effet, le débit d'électrons au travers de la jonction J2 est insuffisant pour compenser leur écoulement au travers de la jonction J1 ($\Gamma_1^e = \Gamma_2^e$). Ainsi, X_1 et X_2 sont deux pics d'excitation qui correspondent à l'injection d'un électron sur le niveau $1P_e$ dans l'îlot vide (X_1) ou dans l'îlot chargé avec un seul électron (X_2). X_2 est bien visible sur la courbe $G(V)$ expérimentale; tandis qu'une analyse détaillée de la caractéristique $I(V)$ prouve l'existence de X_1 . Nous avons retrouvé la trace de X_1 et X_2 sur d'autres nanocristaux plus petits (voir chapitre 2 Fig. 2.3c). Leur coexistence avec les pics d'addition démontre à nouveau que $\Gamma_1^e \sim \Gamma_2^e$. X_1 et X_2 disparaissent lorsque le rapport Γ_2^e/Γ_1^e augmente. D'autres pics d'excitation, notamment associés au niveau $1D_e$, sont également contenus dans les structures 3 à 8¹⁰. Les trous transitent dans l'îlot à partir de la structure 6. Le courant de trous I_1^h au travers de la jonction J1 augmente très rapidement (voir Fig. 4.6b et paragraphe 4.4.3) pour $V > V_+^{ch} = 1.31$ V. Toutefois, le transport combiné électrons-trous ne modifie pas l'interprétation proposée par U. Banin *et al.* pour les structures 2 et 3 [4]. Celles-ci sont bien séparées par $(\Delta_{CB} + U)/(\epsilon\eta)$, où $\Delta_{CB} = \epsilon(1P_e) - \epsilon(1S_e)$ est l'écart entre les niveaux $1S_e$ et $1P_e$.

Polarisation V négative

À polarisation négative, les structures A et B de la figure 4.5b sont deux pics d'addition qui correspondent au remplissage du niveau $1V_B$ avec un puis deux trous. La structure C, très complexe (voir Fig. 4.7), entre $V_-^{ch} = -0.98$ V et $V = -1.30$ V, regroupe à la fois des pics d'addition et d'excitation de trous, tandis que les électrons transitent du substrat d'or sur le niveau $1S_e$. L'augmentation rapide du courant pour $V < -1.30$ V coïncide avec l'injection d'électrons sur les niveaux $1P_e$ (structures D et E) puis $1D_e$ (structure F). Comme le montre la figure 4.7, les structures D, E et F contiennent également un grand nombre de pics d'excitation, car les niveaux de bandes de valence ϵ_i^h sont très denses. Notre interprétation n'est pas en accord avec celle initialement proposée par U. Banin *et*

¹⁰Les structures 3, 4 et 5 sont dominées par les pics d'addition correspondant au remplissage du niveau $1P_e$. Les pics d'excitation associés au niveau $1D_e$ sont visibles à la base (à droite) de ces pics d'addition sur la figure 4.7 (voir par exemple l'équivalent de la structure 5). Les pics composant les structures 6, 7 et 8 sont plus difficiles à distinguer sur la figure 4.7 à cause du transport combiné électrons-trous qui complique encore l'interprétation de la caractéristique $I(V)$.

al. [4]. L'écart entre les structures C et D n'est pas proportionnel à la séparation Δ_{VB} entre les niveaux 1_{VB} et 2_{VB} , car la structure D est dominée par l'injection d'électrons sur le niveau $1P_c$. Ceci explique le désaccord apparent entre la valeur de Δ_{VB} calculée au chapitre 3 et celle (incorrecte) déduite des expériences de spectroscopie tunnel. Ceci explique également pourquoi la multiplicité du groupe de pics de conductance attribué au niveau 1_{VB} varie d'un nanocristal à l'autre, puisque ce groupe de pics (structures A, B, et C sur la figure 4.5b) ne contient en fait pas seulement les pics d'addition du niveau 1_{VB} . Ces résultats obtenus pour un nanocristal de diamètre $d = 6.4$ nm ont été vérifiés pour d'autres nanocristaux (voir notamment le chapitre 6). Ils constituent la première interprétation complète des expériences de U. Banin *et al.*

4.4.3 Influence du temps de recombinaison τ sur la caractéristique $I(V)$

Nous discutons maintenant les contributions relatives des courants d'électrons et de trous au travers de chaque jonction, pour compléter l'interprétation de la caractéristique $I(V)$ du paragraphe précédent. Nous en profitons pour étudier les effets du temps de recombinaison τ sur ces courants. Le courant total I , les courants I_1^e , I_1^h , I_2^e et I_2^h , $\langle n \rangle$, $\langle p \rangle$ et R sont représentés sur la figure 4.6 pour $\tau = 1$ ns (Figs. 4.6a-d) et $\tau = 1$ μ s (Figs. 4.6e-h). Le courant total I est presque identique dans les deux cas $\tau = 1$ ns et $\tau = 1$ μ s, mais les courants I_1^e , I_1^h , I_2^e et I_2^h sont très différents.

Nous nous intéressons tout d'abord au cas $\tau = 1$ ns (cf. paragraphe précédent et Figs. 4.6a-d). Pour $V > V_+^{eh}$, la plupart des trous injectés dans l'îlot par l'électrode E1 se recombinent avec un électron avant d'avoir quitté l'îlot au travers de la jonction J2 ($I_2^h \simeq 0$ et $R \simeq 10^9$ s⁻¹). La recombinaison est si rapide que la probabilité de trouver un trou dans l'îlot est faible ($\langle p \rangle < 1$). $\langle n \rangle$ et $I_1^e = \langle n \rangle e \Gamma_1^e$ s'infléchissent car la recombinaison vide partiellement la bande de conduction (mais jamais en deçà des $n_0 = 6$ électrons nécessaires pour injecter un trou dans l'îlot¹¹). En effet, le débit d'électrons au travers de la jonction J2 est insuffisant pour compenser la recombinaison, car Γ_2^e n'est pas beaucoup plus grand que Γ_1^h (à l'inverse du cas $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$ du paragraphe 4.3.1). L'intensité du courant I_1^h est déterminée par deux mécanismes. D'une part, I_1^h augmente chaque fois qu'un nouveau canal est ouvert pour l'injection de trous dans l'îlot. (voir paragraphe 4.3.1). D'autre part, I_1^h augmente chaque fois que la probabilité de trouver dans l'îlot les $n_0 = 6$ électrons nécessaires pour injecter un trou croît, c'est à dire pour chaque pic d'addition ou d'excitation des électrons. Ce second mécanisme n'existait pas dans la limite $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$ du paragraphe 4.3.1, dans laquelle la charge portée par l'îlot est toujours maximale. A polarisation négative $V < V_-^{eh}$, la plupart des électrons injectés dans l'îlot se recombinent de même avec un trou ($I_2^e \simeq 0$).

Intéressons nous maintenant au cas $\tau = 1$ μ s. La majorité des porteurs traversent cette fois l'îlot avant de s'être recombinés ($I_1^e \simeq I_1^h$ et $I_2^e \simeq I_2^h$). A polarisation positive $V > V_+^{eh}$,

¹¹ $\langle n \rangle$ peut saturer si Γ_1^h est suffisamment grand, puis diminuer à polarisation plus élevée lorsque moins de six électrons seront nécessaires pour injecter un trou dans l'îlot (dans le cas présent, les trous peuvent transférer dans l'îlot contenant seulement cinq électrons pour $V > 2.3$ V, bien au delà de la gamme explorée).

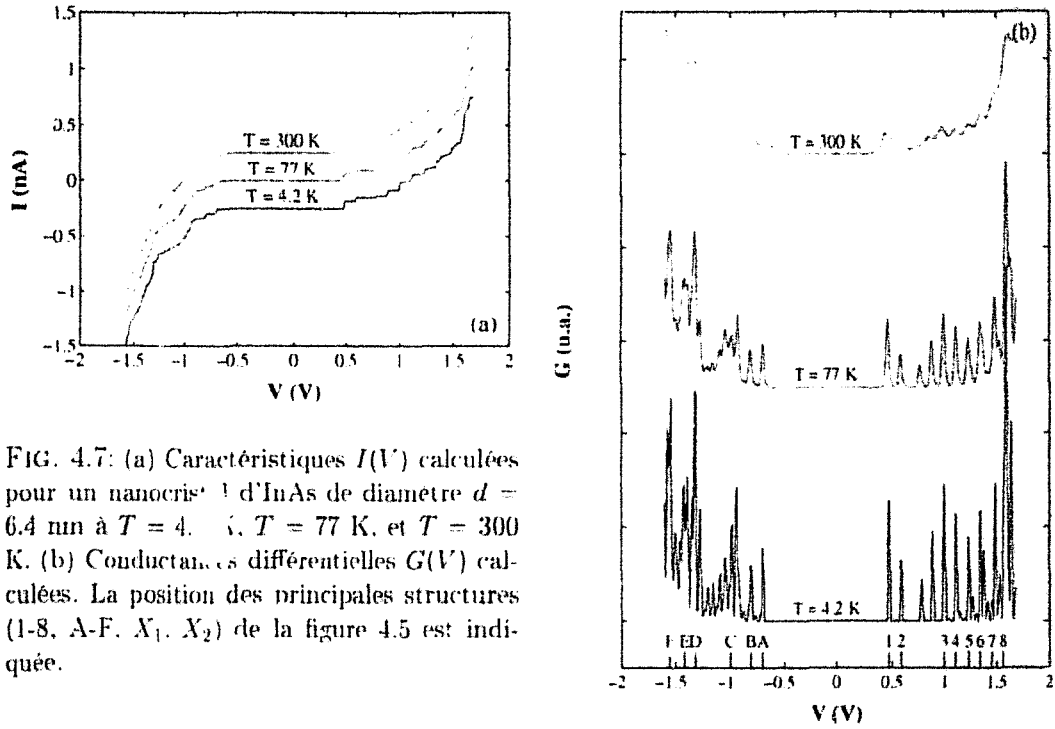


FIG. 4.7: (a) Caractéristiques $I(V)$ calculées pour un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm à $T = 4.2$ K, $T = 77$ K, et $T = 300$ K. (b) Conductances différentielles $G(V)$ calculées. La position des principales structures (1-8, A-F, X_1 , X_2) de la figure 4.5 est indiquée.

un trou injecté dans l'îlot portant la charge q attire un électron supplémentaire dans la bande de conduction (pour restaurer la charge $q = n - p$), ce qui permet ensuite à un nouveau trou de pénétrer dans l'îlot... Le remplissage de l'îlot peut se poursuivre ainsi jusqu'à ce que tous les niveaux ε_i^h ou ε_i^e respectivement accessibles par des transitions $q \rightarrow q - 1$ et $q - 1 \rightarrow q$ soient occupés. Néanmoins, lorsque n et p croissent, le taux de recombinaison augmente et la probabilité d'injecter un électron ou un trou supplémentaire diminue en même temps que le nombre de niveaux pouvant encore accueillir cet électron ou trou. Ceci limite les probabilités $\sigma_{n,p}$ pour n et p grands. Les nombres moyen d'électrons $\langle n \rangle$ et de trous $\langle p \rangle$ dans l'îlot augmentent très rapidement, tandis que la charge moyenne portée par l'îlot $\langle q \rangle = \langle n \rangle - \langle p \rangle$ est sensiblement équivalente dans les deux cas $\tau = 1$ ns et $\tau = 1$ μ s. Comme dans le cas $\tau = 1$ ns, le courant de trous augmente chaque fois qu'un nouveau canal est ouvert pour l'injection de trous dans l'îlot, ou chaque fois que la probabilité de trouver dans l'îlot les $n_0 = 6$ électrons (plus généralement la charge $q_0 = 6$) nécessaires pour injecter un trou augmente, c'est à dire pour chaque pic d'addition ou d'excitation des électrons. En pratique, l'effet Auger rend presque impossible la coexistence d'un grand nombre d'électrons et de trous dans l'îlot, aussi les résultats obtenus pour $\tau = 1$ ns sont-ils plus réalistes.

4.4.4 Influence de la température T sur la caractéristique $I(V)$

La figure 4.7 représente les caractéristiques $I(V)$ et $G(V)$ du nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm calculées pour trois températures $T = 4.2$ K, $T = 77$ K et $T = 300$ K. Les paramètres sont identiques à ceux du paragraphe précédent, mais cette fois les pics

de conductance n'ont pas été artificiellement élargis. Le spectre de conductance calculé à $T = 4.2$ K est très riche, notamment pour $V < 0$, car les niveaux de bandes de valence ϵ_i^h sont denses donc les pics d'excitation nombreux¹². La largeur des pics de conductance croît lorsque la température augmente. A température ambiante, la modulation du courant par les effets à un électron est à peine perceptible. La forme d'un pic de conductance isolé (i.e. $U \gg kT$ et $\Delta\epsilon \gg kT$) est la suivante [17] :

$$G(V) = G_{\max} \cosh^{-2} \left[\frac{e\eta(V - V_0)}{2.5kT} \right] \quad (4.36)$$

où V_0 est la position du pic de conductance. Sa largeur à mi-hauteur est $\sigma_0 = 3.5kT/(e\eta)$. Pour distinguer *nettement* les pics d'addition (séparés par $\delta V = U/(e\eta)$) à température ambiante, il faut donc que U soit supérieur¹³ à (environ) $5kT$, soit 125 meV. Ces valeurs de U correspondent à des nanocristaux d'InAs de diamètre $d < 4.5$ nm [4]. Aucune mesure de spectroscopie tunnel sur des nanocristaux d'InAs n'a toutefois été reportée à température ambiante.

4.5 Spectre d'excitation des nanocristaux de CdSe

Dans ce paragraphe, nous discutons les spectres de conductance mesurés par E. Bakkers *et al.* sur des nanocristaux de CdSe de diamètre $d = 4.3 \pm 0.4$ nm (chapitre 2 paragraphe 2.4) [3, 9]. Nous nous intéresserons en particulier au spectre de conductance de la figure 2.6b du chapitre 2, bien reproductible, dont nous rappelons brièvement l'interprétation. Les pics de conductance de la figure 2.6b (à polarisation positive) correspondent à l'injection d'électrons dans l'îlot vide sur les niveaux de bande de conduction successifs (spectre d'excitation). Le pic (a) a notamment été attribué au LUMO ($1S_e$), le pic (b) au niveau $1P_e$, le pic (c) au niveau $1D_e$, et le pic (d) au niveau $1F_e$ (symétrie f). L'écart entre les pics de conductance est toujours *supérieur* à la séparation entre les niveaux de bande de conduction correspondants (et lui est sensiblement égal si la limite $\eta \sim 1$ a été atteinte en reculant la pointe).

Nous avons calculé la structure électronique de nanocristaux de CdSe de diamètre $d = 4.7$ nm avec le modèle de liaisons fortes du chapitre 3 (paragraphe 3.4). Nous trouvons notamment $\epsilon(1V_B) = -0.126$ eV, $\epsilon(1S_e) = 2.126$ eV, $\epsilon(1P_e) = 2.387$ eV et $\epsilon(1D_e) = 2.655$ eV. Puisque le spectre de la figure 2.6b est un spectre d'excitation, nous ne pouvons ajuster U et η comme nous l'avons fait pour les nanocristaux d'InAs (pas de mesure indépendante de U/η pour les Eqns. 4.33!). Néanmoins, U n'a plus d'influence que sur la largeur de la ZSC alors que nous nous intéresserons surtout à l'écart entre pics de conductance à polarisation positive. Nous estimons $U \simeq 150$ meV à partir d'un modèle simple qui sera présenté au chapitre 5. Nous calculons la caractéristique $I(V)$ dans la limite $\eta = 1$ qui donne l'écart *minimum* entre les pics de conductance. Nous posons $\Gamma_1^e = 1000\Gamma_2^e$ et

¹²En fait, la résolution de la caractéristique $I(V)$ calculée à $T = 4.2$ K est limitée par le pas que nous avons choisi sur l'axe des tensions.

¹³I.e. la simple condition $E_c \gtrsim kT$ du paragraphe 1.1 du chapitre 1, même si elle donne le bon ordre de grandeur pour la dimension maximale des îlots, ne garantit pas que l'on puisse observer *facilement* des effets à un électron à température ambiante.

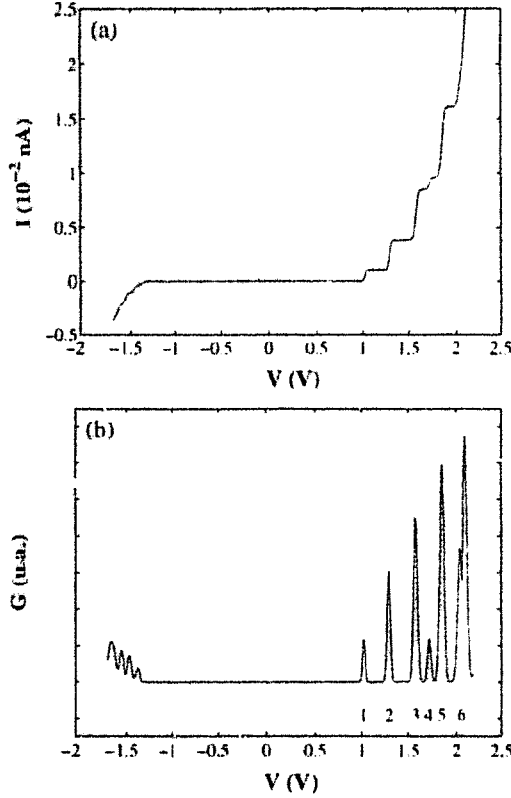


FIG. 4.8: (a) Caractéristique $I(V)$ calculée pour un nanocristal de CdSe de diamètre $d = 4.7$ nm. La caractéristique $I(V)$ calculée à $T = 4.2$ K a été convoluée avec une gaussienne de paramètre $\sigma = 15$ mV. (b) Conductance différentielle $G(V)$ calculée en dérivant numériquement la caractéristique $I(V)$. Les pics de conductance à polarisation positive sont indexés.

$\Gamma_1^h = 1000\Gamma_2^h$ afin d'obtenir un pur spectre d'excitation, et nous ajustons $\Gamma_2^s = 3 \times 10^8$ s $^{-1}$ et $\Gamma_2^h = 3 \times 10^7$ s $^{-1}$ sur l'intensité du courant à polarisation positive et négative.

La caractéristique $I(V)$ et la conductance $G(V)$ calculées sont représentées sur la figure 4.8. La caractéristique $I(V)$ calculée à $T = 4.2$ K a été convoluée avec une gaussienne de paramètre $\sigma = 15$ meV, les pics de conductance expérimentaux étant cette fois encore beaucoup plus larges que les pics de conductance calculés. Les électrons (resp. les trous) transitent de la pointe STM dans l'îlot pour $V > 0$ (resp. $V < 0$). Il n'y a pas de transport combiné électrons-trous puisque la polarisation appliquée reste inférieure à la bande interdite HOMO-LUMO du nanocristal ($E_g^0 = 2.252$ eV). Les pics de conductance 1,2,3 correspondent respectivement à l'injection d'électrons dans l'îlot vide sur les niveaux $1S_e$, $1P_e$ et $1D_e$. Le pic 4 correspond à l'injection d'électrons sur le niveau $2S_e$ (symétrie s) deux fois dégénéré, et le pic 5 à l'injection d'électrons sur le niveau $1F_e$ presque 14 fois dégénéré. Le pic 6 correspond enfin à l'injection d'électrons sur des niveaux de bande de conduction supérieurs. La hauteur des marches dans la caractéristique $I(V)$ est proportionnelle à la dégénérescence des niveaux. Ce spectre de conductance est qualitativement en accord avec celui de la figure 2.6 du chapitre 2, à l'exception du pic 4 ($2S_e$) qui n'est pas (ou mal) résolu expérimentalement. Ce pic, peu intense, est peut-être caché derrière ceux des niveaux $1D_e$ et $1F_e$. En outre, l'état $2S_e$, confiné au centre du nanocristal, est sans doute moins couplé aux électrodes que les états $1D_e$ et $1F_e$ qui s'étendent beaucoup plus près de la surface.

Cependant, la caractéristique $I(V)$ calculée n'est pas quantitativement en accord avec

	Théorie ($\eta = 1$)	Expérience
$e\Delta V_{12}$	$\varepsilon(1P_c) - \varepsilon(1S_v) = 261 \text{ meV}$	190 meV
$e\Delta V_{23}$	$\varepsilon(1D_c) - \varepsilon(1P_v) = 268 \text{ meV}$	195 meV
$e\Delta V_{35}$	$\varepsilon(1F_c) - \varepsilon(1D_v) = 258 \text{ meV}$	150 meV

TAB. 4.1: Ecart entre les pics de conductance 1 et 2 (ΔV_{12}), 2 et 3 (ΔV_{23}), et 3 et 5 (ΔV_{35}) de la figure 4.8 (théorie). L'écart entre les pics de conductance correspondants de la figure 2.6 du chapitre 2 est également indiqué (expérience).

la caractéristique $I(V)$ expérimentale. L'écart entre les pics de conductance de la figure 4.8 est égale à la séparation (en eV) entre les niveaux de bande de conduction correspondants ($\eta = 1$ - Tab. 4.1). L'écart entre les pics de conductance expérimentaux fournit quant à lui une valeur maximale pour la séparation entre ces mêmes niveaux ($\eta < 1$). Or, l'écart entre les pics de conductance expérimentaux est *inférieur* (d'environ 25%) à l'écart entre pics de conductance calculés ! Nous formulons trois hypothèses pour expliquer ce désaccord :

i) Le modèle de liaisons fortes surestime systématiquement l'écart entre les niveaux de bande de conduction (surconfinement). Toutefois, les écarts calculés en pseudopotentiels [18], quoique légèrement inférieurs à ceux calculés en liaisons fortes, sont eux aussi beaucoup trop importants (voir chapitre 3 paragraphe 3.4). Le problème, s'il existe, n'est donc pas propre à notre modèle. Peut-être notre description des conditions aux limites (et celle, équivalente, des pseudopotentiels) est-elle insuffisante.

ii) Le champ électrique sous la pointe STM modifie profondément la structure électronique du nanocristal.

iii) Les nanocristaux sont beaucoup plus gros que prévu ($d \simeq 6.5 \text{ nm}$ au lieu de $d \simeq 4.3 \text{ nm}$). Le diamètre des nanocristaux a été mesuré indirectement, à partir de leur spectre de luminescence, et non directement, à partir d'une image TEM.

Nous avons vérifié que la structure électronique d'un nanocristal de CdSe de diamètre $d = 4.7 \text{ nm}$ était peu sensible aux paramètres de liaisons fortes Cd-H et Se-H dans une gamme raisonnable. Néanmoins, nous n'avons jamais essayé d'attacher des molécules plus grosses à la surface du nanocristal pour modéliser la trioctylphosphine. Les effets du champ électrique sur la structure électronique du nanocristal seront discutés au chapitre 6. Les caractéristiques $I(V)$ calculées pour des nanocristaux de CdSe sont donc qualitativement en accord avec les caractéristiques $I(V)$ expérimentales, mais ne rendent pas compte de l'écart mesuré entre les pics de conductance.

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons calculé le courant dans la structure double jonction tunnel et nous avons poursuivi la discussion des propriétés générales de la caractéristique $I(V)$ commencée au chapitre 1. Nous avons notamment montré que :

i) La largeur de la ZSC est proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules de l'îlot si le niveau de Fermi $\vare_f$ à polarisation nulle n'est pas trop proche des niveaux de bandes de valence ou de bande de conduction. La bande interdite de quasiparticules est

plus facile à observer dans une structure double jonction tunnel asymétrique ($\eta \sim 0$ ou $\eta \sim 1$), i.e. en reculant la pointe STM dans une expérience de spectroscopie tunnel par exemple. Toutefois, la valeur de η ne peut être calculée à partir du spectre de conductance que si la même particule (électron ou trou) transite des deux côtés de la ZSC, auquel cas celle-ci n'est plus proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules de l'îlot.

ii) Les électrons et les trous peuvent transiter tous les deux dans l'îlot à polarisation positive ou négative suffisamment élevée. Le transport combiné électrons-trous modifie profondément l'allure de la caractéristique $I(V)$. Notre conclusion principale est la suivante :

Dans une expérience de spectroscopie tunnel, le transport d'électrons ou de trous seuls n'est garanti que si $e|V|$ est inférieur à la bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 de l'îlot. La possibilité d'un transport combiné électrons-trous doit toujours être envisagée à polarisation élevée $e|V| > E_g^0$.

Notre modèle, avec la structure électronique calculée au chapitre 3, permet une interprétation raffinée des spectres de conductance mesurés sur des nanocristaux d'InAs par U. Banin *et al.* [4]. Le transport combiné électrons-trous modifie complètement l'interprétation des caractéristiques $I(V)$ à polarisation négative. Il rend notamment impossible la mesure de l'écart Δ_{VB} entre les deux premiers niveaux de bandes de valence. Ceci explique le désaccord apparent entre la valeur de Δ_{VB} calculée au chapitre 3 et celle (incorrecte) initialement déduite des spectres de conductance. Notre travail constitue la première interprétation complète de ces expériences de spectroscopie tunnel.

Pour les nanocristaux de CdSe, nous obtenons un accord qualitatif mais pas quantitatif avec les expériences de spectroscopie tunnel menées par E. Bakkers *et al.* [3]. La séparation entre les pics de conductance calculés est supérieure à celle entre les pics de conductance expérimentaux. Nous avons formulé plusieurs hypothèses pour expliquer ce désaccord. L'une d'entre elles (effets du champ électrique sous la pointe) sera testée au chapitre 6.

Dans le cas des nanocristaux d'InAs, nous avons ajusté les valeurs de C_1 et C_2 pour reproduire la ZSC des caractéristiques $I(V)$ expérimentales. Cependant, nous n'avons pour le moment aucun moyen de vérifier si les valeurs trouvées pour C_1 et C_2 sont compatibles avec la géométrie du dispositif. Au chapitre suivant, nous verrons comment définir et calculer des capacités pour une nanostructure de semiconducteurs.

Bibliographie

- [1] *Single Charge Tunneling : Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*, édité par H. Grabert et M. H. Devoret (Plenum Press, New York, 1992).
- [2] D. V. Averin, A. N. Korotkov et K. K. Likharev, Phys. Rev. B **44**, 6199 (1991).
- [3] E. P. A. M. Bakkers, *Charge Transfer between Semiconductor Nanocrystals and a Metal* (Thèse de l'Université des Sciences d'Utrecht, Pays-Bas, 2000).
- [4] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz et O. Millo, Nature **400**, 542 (1999).
- [5] D. Katz, O. Millo, S.-H. Kau et U. Banin, Appl. Phys. Lett. **79**, 117 (2001).
- [6] O. Millo, D. Katz, Y. W. Cao et U. Banin, Phys. Rev. Lett. **86**, 5751 (2001).
- [7] O. Millo, D. Katz, Y. Levi, Y. W. Cao et U. Banin, J. Low Temp. Phys. **118**, 365 (2000).
- [8] O. Millo, D. Katz, Y. W. Cao et U. Banin, Phys. Rev. B **61**, 16773 (2000).
- [9] E. P. A. M. Bakkers et D. Vanmaekelbergh, Phys. Rev. B **62**, R7743 (2000).
- [10] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [11] C. B. Duke, *Tunneling in Solids*, Solid State Phys. **10**, éd. par F. Seitz, D. Turnbull et H. Ehrenreich (Academic Press, New York, 1969).
- [12] L. Landau et E. Lifschitz, *Mécanique Quantique* (Mir, Moscou, 1966).
- [13] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, A. L. Efros et M. Rosen, Phys. Rev. Lett. **75**, 3728 (1995).
- [14] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris et M. G. Bawendi, Phys. Rev. B **54**, 4843 (1996).
- [15] A. Franceschetti, H. Fu, L.-W. Wang et A. Zunger, Phys. Rev. B **60**, 1819 (1999).
- [16] U. Banin, J. C. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich et A. P. Alivisatos, Superlattices and Microstruct. **22**, 559 (1997).
- [17] C. W. J. Beenakker, Phys. Rev. B **44**, 1646 (1991).
- [18] L.-W. Wang et A. Zunger, Phys. Rev. B **53**, 9579 (1996) ; J. Phys. Chem. **102**, 6449 (1998).

Chapitre 5

Self-énergie et interaction des électrons et des trous dans les nanocristaux de semiconducteurs

L'objectif de ce chapitre est de calculer l'énergie électrostatique des nanocristaux de semiconducteurs pour une configuration pointe-îlot-substrat réaliste. A cet effet, nous aurons besoin du potentiel électrostatique créé dans l'îlot par une distribution de charges quelconque. Au paragraphe 5.1, nous vérifions qu'il est possible de définir une constante diélectrique effective ϵ_{in} pour des nanocristaux de semiconducteurs et nous discutons sa valeur. Cette constante diélectrique effective permet de calculer le potentiel dans l'îlot en résolvant l'équation de Poisson comme dans un objet macroscopique. Ensuite, nous précisons au paragraphe 5.2 les notions de self-énergie et d'énergie d'addition sur un modèle analytique simple (nanocristal isolé dans un milieu de constante diélectrique ϵ_{out}). Nous montrerons notamment que ce modèle fournit un minisant et un majorant pour l'énergie d'addition U . Au paragraphe 5.3, nous calculons le potentiel électrostatique et l'énergie totale de l'îlot (au premier ordre en perturbations) à partir de la géométrie de la structure double jonction tunnel. Nous discutons enfin au paragraphe 5.4 les conditions de validité du modèle capacitif et la valeur des capacités C_1 et C_2 des jonctions $J1$ et $J2$.

5.1 Propriétés diélectriques des nanocristaux de semiconducteurs

Dans un objet macroscopique, le potentiel électrostatique $V(\mathbf{r})$ est solution de l'équation de Poisson dans laquelle chaque matériau (non métallique) est caractérisé par sa constante diélectrique statique ϵ_r (modèle « classique ») [1]. En toute rigueur, ϵ_r n'est définie que pour des matériaux massifs. Dans les nanostructures, le potentiel électrostatique $V(\mathbf{r})$ doit en principe être calculé à partir de la fonction de réponse diélectrique $\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ du

système (voir paragraphe 5.1.1) [2]. Cependant, ce calcul, très long, est impossible à réaliser dans des nanocristaux contenant plusieurs centaines d'atomes. Des études menées sur le silicium ont néanmoins démontré qu'il restait possible de définir une constante diélectrique « effective » ϵ_m pour des nanocristaux pas trop petits (rayon $R \gtrsim 1$ nm) [3,4]. Le modèle classique (avec ϵ_m) permet d'obtenir une très bonne approximation du potentiel électrostatique « exact » calculé avec la fonction de réponse diélectrique. Dans les grands nanocristaux ($R \gtrsim 10$ nm), ϵ_m est sensiblement égale à la constante diélectrique ϵ_r du matériau massif. ϵ_m diminue dans les petits nanocristaux notamment parce que la bande interdite augmente à cause du confinement quantique (voir paragraphe 5.1.2). Dans ce paragraphe, nous évaluons ϵ_m pour des nanocristaux d'InAs. Pour cela, nous calculons tout d'abord la fonction de réponse diélectrique de petits nanocristaux d'InAs avec le modèle de liaisons fortes du chapitre 3 (paragraphe 5.1.1). Ensuite, nous estimerons la valeur de ϵ_m en comparant les grandeurs calculées à partir du modèle classique et celles calculées à partir de la fonction de réponse diélectrique, dans différentes situations test (réponse à un champ électrique uniforme, potentiel créé par une impureté, ...). Nous étudierons notamment les variations de ϵ_m avec le rayon des nanocristaux (paragraphe 5.1.2). Nous discuterons enfin brièvement le cas des nanocristaux de CdSe.

5.1.1 Calcul de la matrice diélectrique

Nous définissons à présent la fonction de réponse diélectrique et nous expliquons brièvement comment la calculer avec un modèle de liaisons fortes. Nous indiquons également le lien qui existe entre la fonction de réponse diélectrique et la constante diélectrique dans les matériaux massifs. Considérons un semiconducteur massif ou un nanocristal de semiconducteurs et soumettons le à un potentiel « nu » $V_b(\mathbf{r})$ (par exemple le potentiel¹ $V_b(\mathbf{r}) = Q/|\mathbf{r}|$ créé par une charge ponctuelle Q placée à l'origine). En réponse à ce potentiel, le gaz d'électrons du système se déforme et les ions se déplacent par rapport à leurs positions d'équilibre. Des « charges de polarisation » apparaissent ainsi dans la structure et créent un potentiel $V_p(\mathbf{r})$ qui écranterait $V_b(\mathbf{r})$. Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, le potentiel écranterait (potentiel total) $V(\mathbf{r}) = V_b(\mathbf{r}) + V_p(\mathbf{r})$ admet pour expression :

$$V(\mathbf{r}) = \int \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V_b(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \quad (5.1)$$

$\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la fonction de réponse diélectrique inverse. Elle décrit l'effet au point $\mathbf{r}$ d'un potentiel appliqué en $\mathbf{r}'$. Dans les matériaux massifs, l'expression 5.1 pour $V_b(\mathbf{r}) = Q/|\mathbf{r}|$ se simplifie sous la forme² $V(\mathbf{r}) \rightarrow Q/(\epsilon_r |\mathbf{r}|)$, où ϵ_r est la constante diélectrique statique du matériau. Par conséquent, le potentiel macroscopique $V(\mathbf{r})$ créé dans un matériau massif par une distribution de charges $\rho(\mathbf{r})$ quelconque s'écrit :

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\epsilon_r |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (5.2)$$

¹Nous adoptons dans les chapitres 5 et 6 le système d'unités CGS.

²Cette simplification porte en fait sur la partie « macroscopique » du potentiel $V(\mathbf{r})$, obtenue en faisant la moyenne du potentiel microscopique sur un volume de l'ordre de la maille atomique autour du point $\mathbf{r}$.

et vérifie l'équation de Poisson :

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -4\pi \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_r} \quad (5.3)$$

Dans un système macroscopique composé de différents diélectriques, le potentiel $V(\mathbf{r})$ est solution de l'équation 5.3 dans chaque matériau (avec la constante ϵ_r correspondante) et vérifie certaines conditions aux limites ou conditions de raccordement sur les surfaces et interfaces [1]. Nous allons montrer que ce modèle classique reste valable dans les nanocristaux d'InAs de rayon $R \gtrsim 1$ nm moyennant une définition appropriée de leur constante diélectrique ϵ_{in} .

Nous calculons tout d'abord la fonction diélectrique des nanocristaux d'InAs à partir du modèle de liaisons fortes développé au chapitre 3 [5]. La méthode de calcul est détaillée dans l'annexe F (paragraphe F.1). Nous allons simplement montrer que les liaisons fortes permettent une formulation matricielle très efficace du problème. Nous notons $\mathbf{R}_i$ ($i = 1, \dots, N$) la position des N atomes du nanocristal, supposé isolé dans le vide. En liaisons fortes, les potentiels $V_k(\mathbf{r})$, $V_p(\mathbf{r})$ et $V(\mathbf{r})$ sont caractérisés par leurs éléments de matrice³ V_{bi} , V_{pi} et V_i sur chaque site. Si $V_b(\mathbf{r})$ est lentement variable à l'échelle atomique, alors $V_{bi} = V_b(\mathbf{R}_i)$ (avec des définitions analogues pour V_{pi} et V_i). Dans le cas où $V_b(\mathbf{r}) = Q_j/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|$ diverge, nous posons :

$$V_{bi} = C_{ij}^{-1} Q_j = V_b(\mathbf{R}_i) = Q_j/|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|, \quad i \neq j \quad (5.5a)$$

$$V_{bi} = C_{ij}^{-1} Q_j = Q_j U_{at}/\epsilon^2 \quad (5.5b)$$

U_{at} est l'énergie de Coulomb intra-atomique moyenne⁴ calculée avec les orbitales atomiques de la référence [6] ($U_{at} = 7.8$ eV pour In, $U_{at} = 11.4$ eV pour As). La matrice C^{-1} définie par les équations 5.5 est la matrice inverse des capacités du nanocristal. Dans ces conditions, l'expression 5.1 devient une relation matricielle entre les potentiels sur site V_{bi} et V_i :

$$V = \epsilon^{-1} V_b \quad (5.6)$$

V et V_b désignent les vecteurs des potentiels V_i et V_{bi} , et ϵ est la *matrice diélectrique* du nanocristal. Elle permet de calculer le potentiel $V = \epsilon^{-1} C^{-1} Q$ créé par une distribution

³Un potentiel $V(\mathbf{r})$ quelconque est complètement défini par ses éléments de matrice dans la base des orbitales atomiques $\phi_{i\alpha}$. Si $V(\mathbf{r})$ est lentement variable à l'échelle atomique et si nous négligeons les recouvrements, nous pouvons faire l'approximation :

$$\begin{aligned} \langle \phi_{i\alpha} | V(\mathbf{r}) | \phi_{i\alpha} \rangle &\simeq V(\mathbf{R}_i) = V_i \\ \langle \phi_{i\alpha} | V(\mathbf{r}) | \phi_{j\beta} \rangle &\simeq 0 \text{ si } (i, \alpha) \neq (j, \beta) \end{aligned}$$

où nous avons fait apparaître le potentiel sur site $V_i = V(\mathbf{R}_i)$.

⁴Pour calculer U_{at} , nous faisons la moyenne des énergies de Coulomb intra-atomiques :

$$U_{ij} = \iint |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 d^3r d^3r'$$

où $\psi_i(\mathbf{r})$ et $\psi_j(\mathbf{r})$ parcourent l'ensemble formé par les orbitales atomiques s , p_x , p_y et p_z centrées sur un même atome. Nous avons donc supposé que la charge n'était pas strictement localisée en $\mathbf{R}_j$, mais avait une extension du même ordre que celle des orbitales atomiques. Cette hypothèse est mieux adaptée aux cas étudiés, dans lesquels la charge est obtenue en dépeuplant ou en repeuplant les orbitales atomiques.

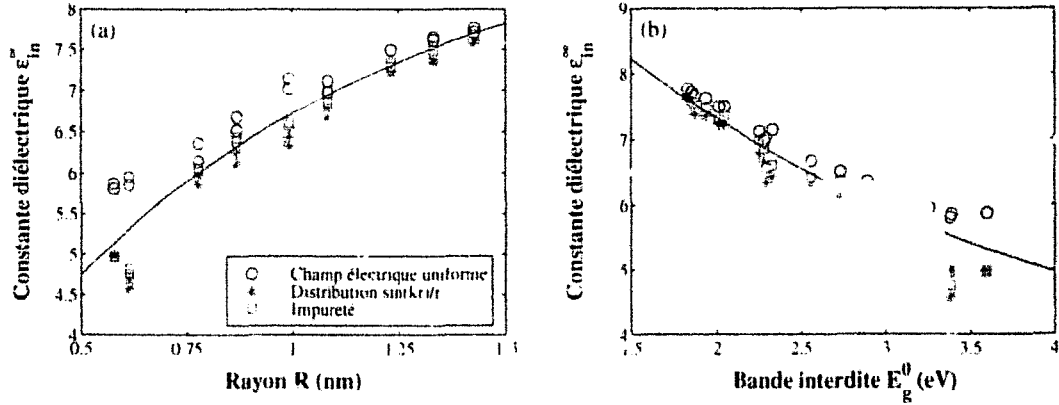


FIG. 5.1: Constante diélectrique ϵ_m^∞ calculée avec les trois méthodes du paragraphe 5.1.2 (réponse à un champ électrique uniforme, impureté localisée et distribution de charges en $[\sin(kr)/r]^2$). ϵ_m^∞ est représentée (a) en fonction du rayon R des nanocristaux ou (b) en fonction de leur bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 . Deux valeurs sont indiquées pour chaque rayon et chaque méthode : l'une correspond à des nanocristaux d'InAs centrés sur un atome d'In, l'autre à des nanocristaux d'InAs centrés sur un atome d'As.

de charges atomiques Q_i quelconque (Q est le vecteur des Q_i). Le calcul de la matrice diélectrique, très long, ne peut être réalisé que dans des nanocristaux d'InAs de rayon $R \lesssim 1.5$ nm. Nous allons maintenant utiliser la matrice diélectrique pour proposer différentes estimations de la constante diélectrique ϵ_m de ces nanocristaux.

5.1.2 Calcul de la constante diélectrique

Dans les matériaux massifs, $\epsilon_r = \epsilon_r^\infty + \Delta\epsilon_{ion}$ est la somme de deux contributions [2]. La première, ϵ_r^∞ , décrit la réponse du gaz d'électrons⁵, et la seconde, $\Delta\epsilon_{ion}$, la réponse du réseau atomique dans les systèmes partiellement ioniques (semiconducteurs III-V et II-VI par exemple). Pour InAs, $\epsilon_r = 15.15$ et $\epsilon_r^\infty = 12.25$, d'où $\Delta\epsilon_{ion} = 2.90$ [7]. Nous modélisons les nanocristaux par des sphères de constante diélectrique ϵ_m que nous écrivons de même $\epsilon_m = \epsilon_m^\infty + \Delta\epsilon_{ion}$. Nous supposons que la contribution ionique $\Delta\epsilon_{ion}$, moins sensible au confinement, est identique à celle du matériau massif⁶, et nous cherchons à estimer la contribution électronique ϵ_m^∞ . Pour cela, nous calculons la partie électronique de la matrice diélectrique du nanocristal avec la méthode RPA⁷, i.e. au premier ordre en perturbations [2, 8–10]. Nous estimons la valeur de ϵ_m^∞ en comparant les grandeurs (potentiel, champ électrique, énergie) calculées à partir du modèle classique et celles calculées à partir de la matrice diélectrique RPA, dans différentes situations test :

i) Nous soumettons le nanocristal à un champ électrique uniforme. Nous ajustons ϵ_m^∞ sur le champ électrique écranté calculé avec la matrice diélectrique RPA.

⁵ ϵ_r^∞ est la constante diélectrique « haute fréquence » du matériau à laquelle les ions, trop lents, ne contribuent plus.

⁶Nous négligeons dans ce travail les problèmes posés par la dynamique des ions, beaucoup plus lente que celle des électrons (cf. note précédente).

⁷Abréviation de l'anglais *Random Phase Approximation*, approximation de la phase aléatoire.

ii) Nous calculons le potentiel écranté créé par une charge $Q = e$ placée au centre du nanocristal (une impureté ionisée par exemple). Nous ajustons ϵ_{in}^∞ pour que le potentiel classique reproduise au mieux le potentiel calculé avec la matrice diélectrique RPA.

iii) Nous calculons le potentiel écranté créé par une distribution de charges atomiques $Q_i \propto [\sin(\pi R_i/R)/R_i]^2$ et son énergie électrostatique $E_e = (\sum_i Q_i V_i)/2$. Nous ajustons ϵ_{in}^∞ pour que l'énergie électrostatique calculée avec le potentiel classique soit égale à l'énergie électrostatique calculée avec la matrice diélectrique RPA.

Les cas i) et iii) sont particulièrement intéressants à étudier dans le cadre de la spectroscopie tunnel. En effet, un nanocristal neutre placé entre une pointe STM et une surface métallique est (en première approximation) soumis à un champ électrique uniforme [cas i)]. En outre, la distribution de charges $Q_i \propto [\sin(\pi R_i/R)/R_i]^2$ du cas iii) correspond approximativement à celle d'un électron (resp. d'un trou) occupant le LUMO (resp. le HOMO) du nanocristal (voir paragraphe 5.2). Les différents cas sont détaillés dans l'annexe F (paragraphe F.2).

Les valeurs de ϵ_{in}^∞ calculées dans des nanocristaux d'InAs sont représentées sur la figure 5.1 en fonction du rayon R des nanocristaux ou de leur bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 . Les trois méthodes donnent des résultats légèrement différents, ce qui démontre que la constante diélectrique ϵ_{in} d'objets aussi petits ne peut-être rigoureusement définie. Toutefois, la dispersion sur la valeur de ϵ_{in}^∞ dans des nanocristaux de rayon supérieur à 1 nm est très faible. La constante diélectrique ϵ_{in} peut donc être utilisée pour calculer une très bonne approximation du potentiel électrostatique dans ces nanocristaux. ϵ_{in}^∞ décroît lorsque le rayon des nanocristaux diminue. Cette tendance a également été observée dans les nanocristaux de silicium [3, 4]. Elle est notamment due à l'augmentation de la bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 des nanocristaux, qui réduit les polarisabilités χ_{ij} (dénominateur de l'équation F.10 de l'annexe F). ϵ_{in}^∞ est bien reproduite (en fonction de E_g^0) par un modèle de Penn [11] :

$$\epsilon_{in}^\infty - 1 = (\epsilon_r^\infty - 1) \left(\frac{E_g^{dir} + \Delta}{E_g^0 + \Delta} \right)^2 \quad (5.7)$$

$E_g^{dir} = 0.406$ eV est la bande interdite de liaisons fortes de InAs massif, et $\Delta = 5.644$ eV un paramètre ajustable. La valeur de ϵ_r^∞ calculée dans InAs massif avec le modèle de liaisons fortes, $\epsilon_r^\infty = 11.08$, est légèrement inférieure à la valeur expérimentale⁸ $\epsilon_r^\infty = 12.25$. De façon équivalente, ϵ_{in}^∞ est bien reproduite (en fonction du rayon R des nanocristaux en nm) par :

$$\epsilon_{in}^\infty - 1 = \frac{\epsilon_r^\infty - 1}{1 + (0.789/R)^{1.15}} \quad (5.8)$$

Les courbes 5.7 et 5.8 sont reportées sur les figures 5.1a et 5.1b respectivement. Enfin, nous posons :

$$\epsilon_{in} = \epsilon_{in}^\infty + \Delta\epsilon \quad (5.9)$$

⁸Notre calcul de la matrice diélectrique RPA néglige les polarisabilités atomiques (couplage entre les orbitales atomiques s et p d'un même atome) du fait de la forme diagonale adoptée pour les potentiels V_s , V_p et V' (Eqn. 5.5 et note 3). Ceci explique au moins en partie pourquoi la valeur de ϵ_r^∞ obtenue avec le modèle de liaisons fortes est inférieure à la valeur expérimentale. La correction liée aux polarisabilités atomiques, peu sensible au confinement, a été intégrée dans le terme $\Delta\epsilon$ de l'équation 5.9.

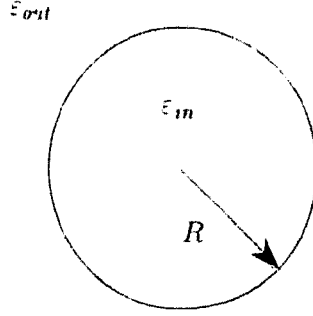


FIG. 5.2: Modèle du milieu effectif : le nanocristal, de rayon R , de constante diélectrique ϵ_{in} , est enfermé dans un milieu homogène de constante diélectrique ϵ_{out} .

où $\Delta\epsilon = 4.07$ tient compte à la fois de la correction ionique $\Delta\epsilon_{ion} = 2.90$ et de l'erreur faite dans InAs massif⁸ sur ϵ_r^∞ .

Nous n'avons pas calculé la constante diélectrique ϵ_{in} des nanocristaux de CdSe. Nous indiquons ici le résultat obtenu par Wang et Zunger [12] avec une méthode sensiblement différente :

$$\epsilon_{in}^\infty - 1 = \frac{\epsilon_r^\infty - 1}{1 + (0.375/R)^{1.2}} \quad (5.10)$$

où $\epsilon_r^\infty = 6.2$. La correction ionique dans CdSe est $\Delta\epsilon_{ion} = 3.5$ ($\epsilon_r = 9.7$). A l'aide de la constante diélectrique ϵ_{in} , nous allons maintenant calculer le potentiel électrostatique et les énergies d'addition dans des nanocristaux de taille arbitraire.

5.2 Un modèle simple...

Nous calculons à présent la self-énergie Σ et l'énergie d'addition U d'un nanocristal sphérique de constante diélectrique ϵ_{in} enfermé dans un milieu de constante diélectrique ϵ_{out} (Fig. 5.2) [3.4,13]. Ce « modèle du milieu effectif » (paragraphe 5.2.1) a notamment été utilisé pour interpréter les expériences de spectroscopie tunnel menées sur InAs [14] et sur CdSe [15], en supposant que l'environnement des nanocristaux (pointe STM, substrat, molécules) se comportait comme un milieu homogène de constante diélectrique ϵ_{out} (ajustée pour reproduire les énergies d'addition U mesurées) [16,17]. Au paragraphe 5.3, nous développerons un modèle plus complet qui permet de calculer l'énergie électrostatique des nanocristaux dans une configuration pointe-îlot-substrat réaliste et sans aucun paramètre ajustable. Toutefois, le modèle du milieu effectif reste très intéressant à étudier. D'une part, il permet d'obtenir des résultats analytiques à partir desquels nous allons préciser les notions de self-énergie (paragraphe 5.2.2) et d'énergie d'addition (paragraphe 5.2.3). D'autre part, il permet de calculer un minorant et un majorant pour l'énergie d'addition U d'un nanocristal placé dans un environnement quelconque, et fournit par conséquent une référence pour l'interprétation des expériences de spectroscopie tunnel. Au paragraphe 5.2.4, nous discuterons la validité de l'approximation $\Sigma = U/2$ du modèle capacitif.

5.2.1 Modèle

Nous considérons un nanocristal de rayon R et de constante diélectrique ϵ_{in} enfermé dans un milieu homogène de constante diélectrique ϵ_{out} (Fig. 5.2) [3.4,13]. Nous notons

simplement ϵ_{HOMO} et ϵ_{LUMO} les énergies du HOMO et du LUMO de ce nanocristal calculées avec le modèle de liaisons fortes. Un premier électron peut pénétrer sur le LUMO à l'énergie de transition (voir chapitre 1 paragraphe 1.2.2) :

$$\epsilon_{\text{LUMO}}(0, 1) = \epsilon_{\text{LUMO}} + \Sigma \quad (5.11)$$

La self-énergie Σ décrit l'interaction de cet électron avec ses charges de polarisation. Ensuite, un second électron peut pénétrer sur le LUMO à l'énergie de transition :

$$\epsilon_{\text{LUMO}}(1, 2) = \epsilon_{\text{LUMO}} + \Sigma + U \quad (5.12)$$

L'énergie d'addition U décrit l'interaction des deux électrons entre eux dans le nanocristal, et l'interaction de chaque électron avec les charges de polarisation de l'autre électron. De même, (voir chapitre 1 Fig. 1.6), un premier puis un second trou peuvent pénétrer sur le HOMO aux énergies de transition :

$$\epsilon_{\text{HOMO}}(-1, 0) = \epsilon_{\text{HOMO}} - \Sigma \quad (5.13a)$$

$$\epsilon_{\text{HOMO}}(-2, -1) = \epsilon_{\text{HOMO}} - \Sigma - U \quad (5.13b)$$

Nous allons maintenant calculer Σ et U à partir des fonctions d'onde du HOMO et du LUMO et du potentiel électrostatique classique à l'intérieur du nanocristal. Afin d'obtenir des résultats analytiques, nous utiliserons les fonctions d'ondes $\psi(\mathbf{r})$ du HOMO et du LUMO calculées dans l'approximation de la masse effective, en supposant que le nanocristal est entouré par une barrière de potentiel infinie :

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \frac{1}{r} \sin\left(\frac{\pi}{R} r\right) \text{ où } r = |\mathbf{r}| \leq R \quad (5.14)$$

Les résultats numériques obtenus avec les fonctions d'onde de liaisons fortes sont sensiblement équivalents (voir paragraphe 5.2.3). Le potentiel électrostatique classique $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ créé au point $\mathbf{r}$ par une charge Q placée en $\mathbf{r}'$ s'écrit [18] :

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = QG(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (5.15)$$

où $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la fonction de Green du potentiel et :

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\epsilon_{\text{in}} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.16a)$$

$$G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\epsilon_{\text{in}} - \epsilon_{\text{out}})(n+1) |\mathbf{r}|^n |\mathbf{r}'|^n P_n(\cos \theta)}{\epsilon_{\text{in}} [\epsilon_{\text{out}} + n(\epsilon_{\text{in}} + \epsilon_{\text{out}})] R^{2n+1}} \quad (5.16b)$$

Les expressions 5.15 et 5.16b sont valables à l'intérieur de la sphère pour $|\mathbf{r}| < R$ et $|\mathbf{r}'| < R$. P_n est le polynôme de Legendre d'ordre n et θ l'angle que forment les vecteurs $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$. Nous pouvons interpréter séparément les deux termes qui constituent le potentiel $-eG(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ créé par un électron⁹ situé en $\mathbf{r}'$. Il se forme autour de cet électron un « trou

⁹La situation est symétrique pour le potentiel $eG(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ créé par un trou situé en $\mathbf{r}'$, avec les charges Q_0 , Q_s , et Q'_s opposées.

de Coulomb » à l'extérieur duquel les électrons de valence sont repoussés, et qui porte la charge $Q_0 = e(1 - 1/\varepsilon_{in})$. Le premier terme, $-eG_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, correspond ainsi au potentiel créé par l'électron et son trou de Coulomb, qui se comportent comme une charge totale $-e + Q_0 = -e/\varepsilon_{in}$. Le second terme, $-eG_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, correspond au potentiel créé par les charges de polarisation réparties sur la surface du nanocristal. Celles-ci comprennent d'une part la charge $Q_s = -Q_0$ repoussée à l'extérieur du trou de Coulomb, et d'autre part la charge $Q'_s = e(1 - 1/\varepsilon_{out})$ apportée par le milieu extérieur pour écranter le nanocristal¹⁰ (si $\varepsilon_{out} > 1$). À l'aide de $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ et de $\psi(r)$, nous calculons à présent la self-énergie Σ et l'énergie d'addition U du nanocristal.

5.2.2 La self-énergie Σ

La self-énergie d'un électron ou d'un trou décrit l'interaction de cette particule avec ses propres charges de polarisation [2]. Les énergies ε_{HOMO} et ε_{LUMO} calculées avec une méthode semi-empirique telle que les liaisons fortes contiennent déjà la self-énergie du matériau massif, laquelle est incluse dans la structure de bandes. Nous cherchons donc dans les nanocristaux la *correction*¹¹ de self-énergie Σ liée à la taille finie du système. Celle-ci correspond à l'énergie d'interaction de l'électron ou du trou avec ses propres charges de polarisation réparties à la surface du nanocristal [3, 4, 13] :

$$\Sigma = \frac{e^2}{2} \langle \psi(\mathbf{r}) | G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}) \rangle = \frac{e^2}{2} \int G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} \quad (5.17)$$

Cette approximation classique est justifiée par des calculs plus complets de la self-énergie réalisés avec la méthode GW [19]. Avec les expressions 5.14 pour $\psi(\mathbf{r})$ et 5.16b pour $G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r})$, la self-énergie $\Sigma(R)$ se met sous la forme :

$$\Sigma(R) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_{out}} - \frac{1}{\varepsilon_{in}} \right) \frac{e^2}{R} + \delta\Sigma(R) \quad (5.18)$$

Le premier terme correspond à $n = 0$ dans l'équation 5.16b, et le second terme au reste de la somme. Si $\varepsilon_{in} \gg \varepsilon_{out}$, ce dernier se simplifie de la façon suivante :

$$\delta\Sigma(R) = 0.47 \frac{e^2}{\varepsilon_{in} R} \left(\frac{\varepsilon_{in} - \varepsilon_{out}}{\varepsilon_{in} + \varepsilon_{out}} \right) \quad (5.19)$$

La self-énergie $\Sigma(R)$ de nanocristaux d'InAs isolés dans le vide est représentée sur la figure 5.3a ($\varepsilon_{out} = 1$). La valeur de ε_{in} est calculée avec l'équation 5.7 ($\varepsilon_{in} = 10.8$ pour $R = 1$ nm et $\varepsilon_{in} = 13.8$ pour $R = 4$ nm). $\Sigma(R)$ varie approximativement comme $1/R$ car $\varepsilon_{in} \gg \varepsilon_{out}$. La self-énergie augmente lorsque R diminue parce que les charges de polarisation repoussées à la surface du nanocristal sont de plus en plus proches de la particule injectée sur le HOMO ou sur le LUMO. $\Sigma(R)$ prend des valeurs très importantes dans les petits nanocristaux (jusqu'à $\Sigma \sim 0.7$ eV pour $R = 1$ nm).

¹⁰Cette distinction entre Q_s et Q'_s , si elle aide à interpréter le potentiel classique, n'a pas nécessairement de signification microscopique...

¹¹Correction de self-énergie que nous appellerons simplement self-énergie par abus de langage.

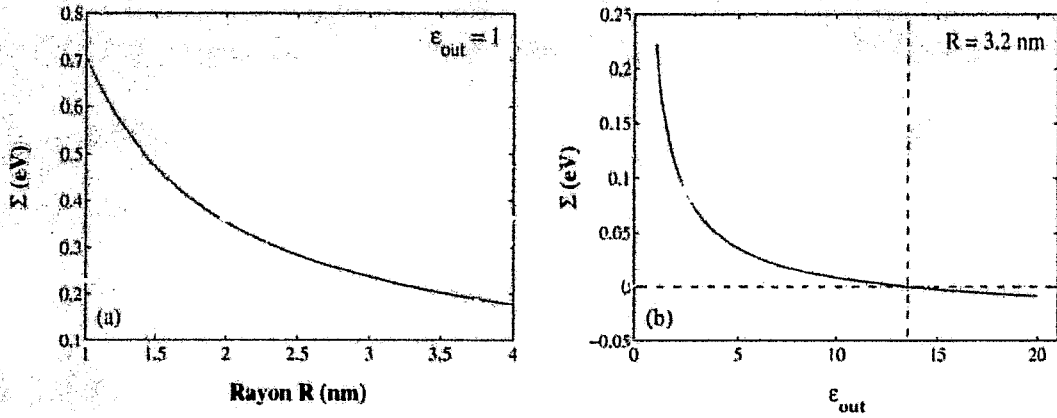


FIG. 5.3: (a) Self-énergie Σ calculée dans des nanocristaux d'InAs de rayon R isolés dans le vide ($\epsilon_{out} = 1$) avec le modèle du paragraphe 5.2.1. (b) Self-énergie Σ calculée dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm en fonction de ϵ_{out} (la ligne pointillée verticale indique la valeur de $\epsilon_{in} = 13.6$).

La figure 5.3b représente la self-énergie Σ calculée dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm ($\epsilon_{in} = 13.6$) pour ϵ_{out} compris entre 1 et 20. Nous avons calculé la caractéristique $I(V)$ de ce nanocristal au paragraphe 4.4 du chapitre 4. Σ décroît lorsque ϵ_{out} augmente, car la charge de polarisation distribuée à la surface du nanocristal diminue (en valeur absolue) puis change de signe si $\epsilon_{out} > \epsilon_{in}$. La self-énergie devient alors négative. Σ s'annule pour $\epsilon_{out} = \epsilon_{in}$, quand le nanocristal et son environnement forment un milieu diélectrique homogène (pas de charges de polarisation à la surface du nanocristal).

5.2.3 L'énergie d'addition U

L'énergie d'addition U est égale à l'énergie d'interaction moyenne entre deux électrons ou deux trous à l'intérieur du nanocristal [3, 4, 13] :

$$U = e^2 \iint |\psi(\mathbf{r})|^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\psi(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (5.20)$$

$U = U_0 + U_p$ est la somme de deux termes. Le premier,

$$U_0 = \iint |\psi(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{\epsilon_{in} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' = 1.79 \frac{e^2}{\epsilon_{in} R} \quad (5.21)$$

correspond à la répulsion « directe » entre les deux particules (écranée par la constante diélectrique ϵ_{in} du nanocristal). Le second,

$$U_p = e^2 \iint |\psi(\mathbf{r})|^2 G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\psi(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' = \left(\frac{1}{\epsilon_{out}} - \frac{1}{\epsilon_{in}} \right) \frac{e^2}{R} \quad (5.22)$$

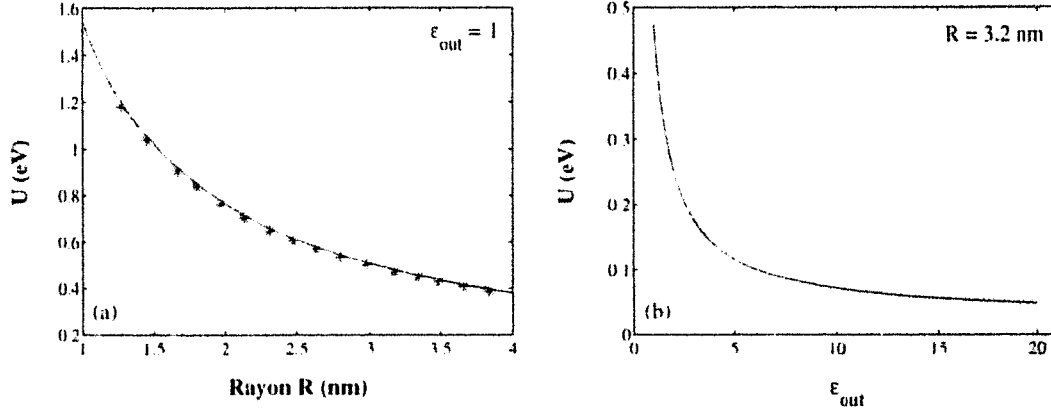


FIG. 5.4: (a) Energie d'addition U calculée dans des nanocristaux d'InAs de rayon R isolés dans le vide ($\epsilon_{out} = 1$) avec le modèle du paragraphe 5.2.1. Les valeurs de U calculées avec la fonction d'onde du LUMO de liaisons fortes sont également indiquées (*) pour comparaison¹³. (b) Energie d'addition U calculée dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm en fonction de ϵ_{out} ($\epsilon_{in} = 13.6$).

correspond à l'interaction de chaque particule avec la charge de polarisation de l'autre particule distribuée à la surface du nanocristal¹². Finalement,

$$U = \left(\frac{1}{\epsilon_{out}} + \frac{0.79}{\epsilon_{in}} \right) \frac{e^2}{R} \quad (5.23)$$

L'énergie d'addition U calculée dans des nanocristaux d'InAs isolés dans le vide ($\epsilon_{out} = 1$) est représentée sur la figure 5.4a. Comme la self-énergie, $U(R)$ décroît approximativement en $1/R$. Le terme de polarisation U_p domine l'énergie d'addition car $\epsilon_{in} \gg \epsilon_{out}$. En effet, les particules sont presque complètement écrantées à l'intérieur du nanocristal, et interagissent essentiellement avec les charges de polarisation distribuées à sa surface. Les valeurs de U calculées avec la fonction d'onde du LUMO de liaisons fortes sont en très bon accord avec celles calculées avec la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ de la masse effective¹³. Elles sont toutefois légèrement inférieures, car la fonction d'onde du LUMO

¹²Seul le terme $n = 0$ de la série 5.16b contribue à U_p car ψ_n n'a la symétrie s .

¹³En liaisons fortes, nous écrivons $U = \sum_{ij} Q_i G_{ij} Q_j$, où Q_i est la distribution de charges atomiques du LUMO et G_{ij} la fonction de Green sur site correspondant au potentiel classique :

$$\begin{aligned} G_{ij} &= G(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j), \quad i \neq j \\ G_{ii} &= U'_{at}/e^2 + G_s(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_i) \end{aligned}$$

U'_{at} est l'énergie de Coulomb intra-atomique écrantée ($U'_{at} = 2$ eV pour In, $U'_{at} = 2.25$ eV pour As, et $U'_{at} = 2.5$ eV pour H - voir annexe F). L'équation précédente n'est valable que pour $|\mathbf{R}_i| < R$ et $|\mathbf{R}_j| < R$, ce qui n'est pas le cas de la plupart des atomes d'hydrogène. Les expressions de $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ pour $|\mathbf{r}| > R$ et $|\mathbf{r}'| > R$ ou $|\mathbf{r}| < R$ et $|\mathbf{r}'| > R$, desquelles il est facile de déduire les G_{ij} correspondants, sont données dans la référence [18]. $G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ diverge pour $|\mathbf{r}| \rightarrow R$. Cependant, U converge très vite, avec seulement quelques termes dans la série 5.16b, à cause de compensations dues à la symétrie du problème. Sur la figure 5.4, Les résultats obtenus dans l'approximation de la masse effective pour des nanocristaux de rayon R sont comparés aux résultats obtenus en liaisons fortes pour des nanocristaux de rayons diélectriques

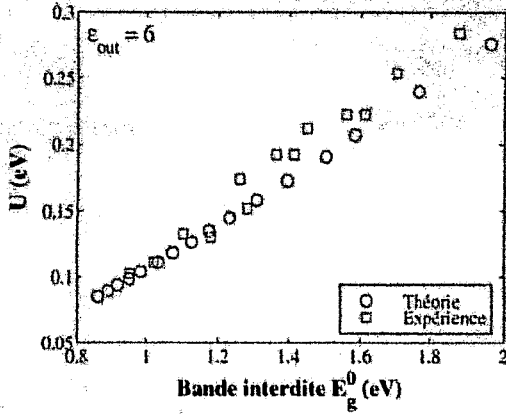


FIG. 5.5: Comparaison entre les énergies d'addition U calculées pour des nanocristaux d'InAs avec le modèle du milieu effectif ($\epsilon_{out} = 6$) et les énergies d'addition mesurées par U. Banin *et al.* [14]

de liaisons fortes est un peu plus étalée.

La figure 5.4 représente l'énergie d'addition U calculée dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm en fonction de ϵ_{out} . U décroît lorsque ϵ_{out} augmente, car le terme de polarisation U_p diminue. U_p est positif si $\epsilon_{out} < \epsilon_{in}$, nul si $\epsilon_{out} = \epsilon_{in}$, et négatif si $\epsilon_{out} > \epsilon_{in}$ (auquel cas le milieu extérieur écranterait plus efficacement les particules que le nanocristal).

Le modèle du milieu effectif a été utilisé pour interpréter les expériences de spectroscopie tunnel menées sur des nanocristaux d'InAs [14] et de CdSe [15]. L'environnement du nanocristal (pointe STM, molécules, substrat...) est assimilé à un milieu homogène de constante diélectrique ϵ_{out} . Celle-ci est ajustée sur les énergies d'addition U mesurées [16, 17]. La figure 5.5 démontre par exemple que les énergies d'addition mesurées¹⁴ par U. Banin *et al.* [14] sur des nanocristaux d'InAs sont bien reproduites dans toute la gamme en posant $\epsilon_{out} = 6$. Le « succès » du modèle du milieu effectif est surtout dû au fait que celui-ci prédit pour $U(R)$ la même dépendance en $1/R$ que des modèles plus compliqués (voir par exemple le paragraphe 5.4). Nous avons utilisé le modèle du milieu effectif pour estimer l'énergie d'addition U d'un nanocristal de CdSe au chapitre 4 (paragraphe 4.5). En supposant, comme pour InAs, que l'environnement du nanocristal se comporte comme un milieu effectif de constante diélectrique $\epsilon_{out} = 6$, nous obtenons $U \sim 150$ meV pour $R = 2.35$ nm ($\epsilon_{in} = 9.2$ avec l'équation 5.10). Il est toutefois difficile d'interpréter la valeur de ϵ_{out} dans des environnements aussi inhomogènes et complexes que ceux rencontrés dans les expériences de spectroscopie tunnel...

Le modèle du milieu effectif - et c'est là son principal intérêt du point de vue expérimental - fournit un minorant et un majorant pour l'énergie d'addition U . En effet, l'environnement du nanocristal, quel qu'il soit, écrantera toujours au moins autant que le vide ($\epsilon_{out} = 1$). À l'inverse, l'écrantage est maximal si le nanocristal est enfermé dans une matrice métallique ($\epsilon_{out} \rightarrow \infty$). Par conséquent,

$$\frac{0.79}{\epsilon_{in}} \frac{e^2}{R} \leq U \leq \left(1 + \frac{0.79}{\epsilon_{in}}\right) \frac{e^2}{R} \quad (5.24)$$

$R_d = R + 0.5$ Å (voir annexe F).

¹⁴Ces valeurs sont déduites des expériences de spectroscopie tunnel dans l'approximation $\eta = 1$ - voir chapitre 2 paragraphe 2.3.1.

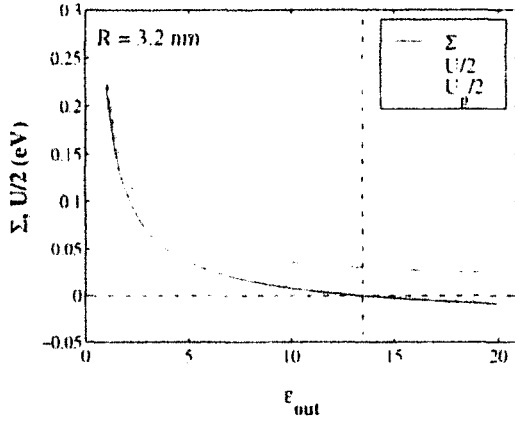


FIG. 5.6: Comparaison entre la self-énergie Σ (Eqn. 5.18) et les énergies $U/2$ et $U_p/2$ (Eqns. 5.22 et 5.23) calculées en fonction de ε_{out} dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm (la ligne pointillée verticale indique la valeur de $\varepsilon_m = 13.6$).

Cette inégalité peut servir à valider l'interprétation des expériences de spectroscopie tunnel, et à vérifier notamment que la valeur de U mesurée n'est pas trop petite¹⁵.

5.2.4 Discussion

Au chapitre 1, nous avons calculé l'énergie d'addition $U = e^2/(C_1 + C_2)$ de l'îlot en introduisant les capacités C_1 et C_2 des jonctions J1 et J2. Nous discuterons en détail la validité du modèle capacitif au paragraphe 5.4.1. Nous nous intéressons spécifiquement ici au problème de la self-énergie. Le modèle capacitif prévoit la relation $\Sigma = U/2$. Les équations 5.18 et 5.23 démontrent que $\Sigma < U/2$ dans le modèle du milieu effectif et que $\Sigma \rightarrow U/2$ quand $\varepsilon_m \rightarrow \infty$. Dans cette limite, le nanocristal se comporte comme un îlot métallique idéal. Un électron injecté dans le nanocristal est complètement écranté par son trou de Coulomb et laisse à la surface la charge de polarisation $Q_s = -e$. Le potentiel $-eG(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -eG_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -e/(\varepsilon_{out}R)$ est uniforme à l'intérieur de l'îlot, si bien que les expressions 5.17 pour Σ et 5.20 pour U coïncident (à un facteur 2 près).

Nous avons représenté sur la figure 5.6 la self-énergie Σ et les énergies $U/2$ et $U_p/2$ (Eqns. 5.22 et 5.23) calculées en fonction de ε_{out} dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm. Σ est sensiblement égale à $U/2$ lorsque $\varepsilon_m/\varepsilon_{out} \gg 1$. Dans ces conditions, le nanocristal se comporte à peu près (du point de vue électrostatique) comme un îlot métallique *comparé à son environnement*. Cependant, Σ est nettement inférieure à $U/2$ pour des rapports $\varepsilon_m/\varepsilon_{out}$ modérés. La self-énergie Σ correspond à l'énergie d'interaction d'un électron ou d'un trou avec ses charges de polarisation « locales ». Si nous calculons l'énergie d'interaction de cet électron ou de ce trou avec ses charges de polarisation *moyennes* à la surface du nanocristal, nous obtenons une expression formellement identique à celle de $U_p/2$ (Eqn. 5.22). Le terme de polarisation $U_p/2$ constitue donc une bien meilleure approximation de la self-énergie Σ que $U/2$. U_p a notamment partout le même signe que Σ . Nous utiliserons au chapitre 6 une approximation équivalente pour la self-énergie (voir également l'annexe I paragraphe I.2).

¹⁵ U peut être inférieure à $0.79e^2/(\varepsilon_m R)$ pour des fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r})$ différentes de 5.14. Toutefois, nous n'avons jamais réussi à franchir cette limite en effectuant des calculs plus complets, même auto-cohérents, sur des configurations pointe-îlot-substrat réalistes (voir paragraphe 5.4 et chapitre 6). L'inégalité 5.24 est donc très sûre.

5.3 Un modèle pour une configuration pointe îlot substrat réaliste

Nous calculons à présent l'énergie totale $E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)$ du nanocristal pour une configuration pointe-îlot-substrat réaliste. Nous effectuons ce calcul au premier ordre en perturbations, avant de développer un modèle auto-cohérent au chapitre 6. Notre objectif est de déterminer la position des pics de conductance dans la caractéristique $I(V)$ des nanocristaux sans aucun paramètre ajustable, afin de confirmer les conclusions du chapitre 4. À partir du modèle développé dans ce paragraphe, nous calculerons les capacités C_1 et C_2 des jonctions J1 et J2 au paragraphe 5.4.

5.3.1 Énergie totale

Nous voulons calculer l'énergie totale du nanocristal à partir de sa structure électronique et du potentiel électrostatique dans une configuration pointe-îlot-substrat réaliste. Dans ce chapitre, nous ferons les hypothèses suivantes : *i)* Nous ne tenons pas compte de la réponse des fonctions d'onde du nanocristal au champ électrique auquel il est soumis. Nous effectuons donc le calcul de l'énergie totale au premier ordre en perturbations, à partir des fonctions d'onde ψ_i^e et ψ_i^h du nanocristal isolé. Nous introduirons les effets du champ électrique sur les fonctions d'onde (auto-cohérence) au chapitre 6. *ii)* Nous ne tenons pas non plus compte des effets d'échange et de corrélation (autres que les corrections de self-énergie). Ces effets n'ont pas été mis en évidence sur les spectres de conductance expérimentaux ; de fait, les énergies d'échange calculées avec le modèle du milieu effectif du paragraphe 5.2 sont beaucoup plus petites que l'énergie d'addition U (si $\epsilon_{in} \gtrsim \epsilon_{out}$) [16]. Avec ces hypothèses, nous pouvons mettre l'énergie totale $E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)$ du nanocristal (voir chapitre 1 paragraphe 1.2.1) sous la forme :

$$E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V) = \sum_i n_i(\epsilon_i^e - \eta_i^e eV + \Sigma_i^e) - \sum_i p_i(\epsilon_i^h - \eta_i^h eV - \Sigma_i^h) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j U_{ij}^{ee} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} p_i p_j U_{ij}^{hh} - \sum_{i,j} n_i p_j U_{ij}^{eh} \quad (5.25)$$

ϵ_i^e et ϵ_i^h sont les niveaux d'énergie du nanocristal isolé ; η_i^α ($\alpha = e, h$) décrit le décalage du niveau ϵ_i^α dans le potentiel V imposé par le générateur entre la pointe et le substrat. Σ_i^α est la self-énergie d'un électron ou d'un trou qui occupe le niveau ϵ_i^α . U_{ij}^{ee} (resp. U_{ij}^{hh}) sont les énergies de répulsion entre deux électrons (resp. deux trous) sur les niveaux ϵ_i^e et ϵ_j^e (resp. ϵ_i^h et ϵ_j^h) ; enfin, U_{ij}^{eh} est l'énergie d'attraction entre un électron sur le niveau ϵ_i^e et un trou sur le niveau ϵ_j^h . Comme au paragraphe 5.2, nous calculons ces quantités à partir des fonctions d'onde ψ_i^e et ψ_i^h du nanocristal isolé¹⁶ et du potentiel $\mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', V)$ créé au point $\mathbf{r}$ par une charge Q placée en $\mathbf{r}'$ (pour une polarisation V donnée). Si tous les

¹⁶Des précautions doivent être prises pour les niveaux ϵ_i^e et ϵ_i^h plus de deux fois dégénérés (i.e. au-delà de la dégénérescence de « spin ») dans les nanocristaux sphériques (symétrie T_d). À cet effet, nous remplaçons les fonctions d'ondes ψ_i^e et ψ_i^h de ces niveaux par des combinaisons linéaires appartenant aux représentations irréductibles du groupe de symétrie du système pointe-îlot-substrat (C_{2v}).

milieux diélectriques sont linéaires, ce que nous supposons, nous pouvons écrire :

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', V) = \frac{V}{V_{\text{réf}}} \mathcal{V}_1(\mathbf{r}) + Q \mathcal{G}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (5.26)$$

$\mathcal{V}_1(\mathbf{r})$ est le potentiel électrostatique créé par le générateur dans le nanocristal vide pour $V = V_{\text{réf}}$, tandis que $Q \mathcal{G}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est le potentiel créé au point $\mathbf{r}$ par une charge Q placée en $\mathbf{r}'$ à polarisation nulle ($V = 0$). Dans ces conditions, η_i^α est la moyenne de $\mathcal{V}_1(\mathbf{r})/V_{\text{réf}}$ calculée pour une particule occupant le niveau ε_i^α :

$$\eta_i^\alpha = \frac{1}{V_{\text{réf}}} \langle \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) | \mathcal{V}_1(\mathbf{r}) | \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) \rangle \quad (5.27)$$

Les intégrales de Coulomb $U_{ij}^{\alpha\beta}$ s'écrivent (cf. Eqn. 5.20) :

$$U_{ij}^{\alpha\beta} = e^2 \iint |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 \mathcal{G}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\psi_j^\beta(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (5.28a)$$

$$= \langle \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) | e V_j^\beta(\mathbf{r}) | \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) \rangle \quad (5.28b)$$

$$= \langle \psi_j^\beta(\mathbf{r}) | e V_i^\alpha(\mathbf{r}) | \psi_j^\beta(\mathbf{r}) \rangle \quad (5.28c)$$

où :

$$V_i^\alpha(\mathbf{r}) = e \int \mathcal{G}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\psi_i^\alpha(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r}' \quad (5.29)$$

$\pm V_i^\alpha(\mathbf{r})$ est le potentiel moyen créé au point $\mathbf{r}$ par un électron ($-$) ou un trou ($+$) occupant le niveau ε_i^α (potentiel créé à polarisation nulle par la densité de charges $\rho_i^\alpha(\mathbf{r}) = \pm e |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2$). Enfin (cf. Eqn. 5.17),

$$\Sigma_i^\alpha = \frac{1}{2} \langle \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) | \Sigma(\mathbf{r}) | \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) \rangle \quad (5.30)$$

où $\Sigma(\mathbf{r})$ est l'énergie d'un électron ou d'un trou (placé au point $\mathbf{r}$) dans le potentiel créé par ses propres charges de polarisation distribuées sur les interfaces entre diélectriques et sur les surfaces métalliques¹⁷ (généralisation de l'équation 5.17).

Nous calculons les fonctions d'onde ψ_i^e et ψ_i^h du nanocristal isolé avec les modèles de liaisons fortes du chapitre 3. Nous utilisons une méthode de différences finies pour déterminer $\mathcal{V}_1(\mathbf{r})$ et les potentiels moyens $V_i^\alpha(\mathbf{r})$ créés dans le nanocristal par les électrons ou les trous. Le cas de la self-énergie Σ_i^α est discuté dans l'annexe 1 (paragraphe I.2).

¹⁷Pour un électron ou un trou placé en un point $\mathbf{r}$, nous pouvons écrire dans l'approximation classique [21] :

$$\Sigma(\mathbf{r}) = e^2 \lim_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}} \mathcal{G}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

où :

$$\mathcal{G}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathcal{G}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

i.e. nous retirons à $\mathcal{G}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ la contribution due à la particule elle-même et à son trou de Coulomb pour ne garder que la contribution des charges de polarisation distribuées sur les surfaces et interfaces. Cette expression se simplifie sous la forme $\Sigma(\mathbf{r}) = e^2 \mathcal{G}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ dans le modèle du milieu effectif (cf. Eqn. 5.17).

FIG. 5.7: Géométrie retenue pour la structure pointe-îlot-substrat. Le substrat métallique plan est recouvert par couche moléculaire d'épaisseur d_c . Le nanocristal de rayon R est accroché à cette couche moléculaire à la distance $d_s < d_c$ du substrat. Il est entouré par une couche de TOP ou TOPO d'épaisseur e . La pointe STM est modélisée par une sphère de rayon r_t prolongée par un cône d'angle $\alpha = 30^\circ$. Elle est terminée par un apex de 2.5 Å. La distance entre l'extrémité de cet apex et la surface du nanocristal est notée d_l .

5.3.2 Calcul des potentiels

Les potentiels $\mathcal{V}_1(\mathbf{r})$ et $V_i^\alpha(\mathbf{r})$ vérifient l'équation de Poisson :

$$\nabla[\varepsilon(\mathbf{r})\nabla V(\mathbf{r})] = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (5.31)$$

où $V(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r})$ et $\varepsilon(\mathbf{r})$ sont respectivement le potentiel électrostatique, la densité de charges et la constante diélectrique au point $\mathbf{r}$ (cette expression généralise 5.3 dans un milieu non homogène). $\mathcal{V}_1(\mathbf{r})$ est solution de l'équation 5.31 avec $\rho(\mathbf{r}) = 0$ et les conditions aux limites $\mathcal{V}_1(\mathbf{r}) = 0$ sur la pointe STM et $\mathcal{V}_1(\mathbf{r}) = V_{\text{ref}}$ sur le substrat métallique, et $V_i^\alpha(\mathbf{r})$ est solution de l'équation 5.31 avec $\rho(\mathbf{r}) = e|\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2$ et les conditions aux limites $V_i^\alpha(\mathbf{r}) = 0$ sur le substrat métallique et sur la pointe-STM. Pour résoudre numériquement l'équation de Poisson, nous remplaçons les dérivées partielles dans l'équation 5.31 par des différences finies calculées sur un maillage rectangulaire non uniforme (voir annexe G) [20]. Toutefois, le calcul du potentiel dans une configuration pointe-îlot-substrat arbitraire avec un maillage tridimensionnel reste très long. Aussi supposons nous que la structure (modélisée par sa constante diélectrique $\varepsilon(\mathbf{r})$) et la densité de charges $\rho(\mathbf{r})$ ont un axe de symétrie cylindrique (axe z). $V(\mathbf{r}) \equiv V(r, z)$ ne dépend donc plus que de la distance $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ à l'axe de symétrie et de la coordonnée z . L'équation de Poisson peut alors être résolue numériquement avec un maillage bidimensionnel des axes r et z .

La densité de charges $\rho_i^\alpha(\mathbf{r}) = e|\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2$ déduite des fonctions d'ondes du nanocristal n'a pas nécessairement la symétrie cylindrique. Pour calculer $V_i^\alpha(\mathbf{r})$, nous allons donc remplacer $\rho_i^\alpha(\mathbf{r})$ par sa moyenne $\bar{\rho}_i^\alpha(r, z)$ autour de l'axe de symétrie cylindrique pour r et z fixés. Cela revient à négliger les différences qui peuvent par exemple exister entre les intégrales de Coulomb U_{xx} (ou U_{yy}) et U_{xy} calculées pour des états ψ_i^α de symétries respectives¹⁸ p_x et p_y , et à les remplacer par leur valeur moyenne $U = (U_{xx} + U_{yy})/2$. Cette approximation est justifiée par le modèle du milieu effectif. Les intégrales de Coulomb $U_{ij}^{\alpha\beta}$

¹⁸Il s'agit de la symétrie de l'enveloppe de la fonction d'onde (par exemple $1P_z$).

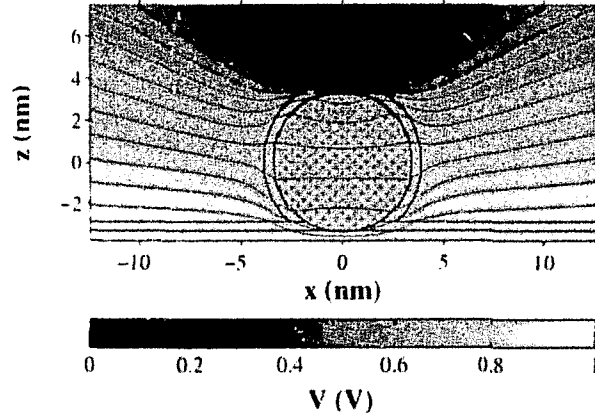


FIG. 5.8: Potentiel électrostatique $V_1(\mathbf{r})$ calculé dans un nanocristal vide d'InAs pour $V_{\text{ref}} = 1$ V. Les paramètres de la géométrie sont $R = 3.2$ nm, $d_c = 10$ Å, $d_s = 5$ Å, $e = 5$ Å, $r_t = 2.5$ nm et $d_t = 5$ Å. Les équipotentiels sont séparées de 50 mV.

calculées avec l'expression 5.15 du potentiel dépendent peu des états ψ_i^α et ψ_j^β si $\epsilon_m \gtrsim \epsilon_{\text{out}}$, i.e. si les termes de polarisation (Eqn. 5.22) dominent les termes « directs » (Eqn. 5.21), ce qui est le cas dans les configurations pointe-îlot-substrat que nous allons étudier (voir également le paragraphe 5.4.1). L'approximation cylindrique n'a aucun effet sur les η_i^α , qui sont calculés avec le potentiel électrostatique $V_1(\mathbf{r})$ dans le nanocristal vide ($\rho(\mathbf{r}) = 0$). La méthode des différences finies et son application aux liaisons fortes est détaillée dans l'annexe G.

La géométrie retenue pour la structure pointe-îlot-substrat est représentée sur la figure 5.8. Le substrat métallique, supposé plan, est recouvert par une couche moléculaire d'épaisseur d_c (hexanedithiol $d_c \sim 10$ à 12.5 Å [22], cyclohexilidene disulfide $d_c \sim 7.5$ Å [23]). Le nanocristal de rayon R est accroché à cette couche moléculaire à la distance $d_s < d_c$ du substrat. Nous supposons en effet que le nanocristal a pu écraser ou déplacer la couche moléculaire, ou bien que des impuretés (TOPO, autres solvants) se sont accrochées aux groupements thiols restés libres. Le nanocristal est entouré par une couche de TOP ou TOPO d'épaisseur $e \sim 5$ à 10 Å [24]. Nous admettons que les molécules d'hexanedithiol ou de cyclohexilidene disulfide ont pris la place des molécules de TOP, TOPO sous le nanocristal. La pointe STM est modélisée par une sphère de rayon r_t prolongée par un cône d'angle $\alpha = 30^\circ$. Elle est terminée par un apex de 2.5 Å. La distance entre l'extrémité de cet apex et la surface du nanocristal (couche de TOP, TOPO exclue) est notée d_t . La constante diélectrique ϵ_m du nanocristal est calculée avec le modèle du paragraphe 5.1. Sauf indication contraire, la constante diélectrique de tous les matériaux moléculaires est égale à 2.6 [22]. A titre d'exemple, le potentiel électrostatique $V_1(\mathbf{r})$ calculé dans un nanocristal vide d'InAs pour $V_{\text{ref}} = 1$ V est représenté sur la figure 5.8. Les paramètres de la géométrie sont $R = 3.2$ nm, $d_c = 10$ Å, $d_s = 5$ Å, $e = 5$ Å, $r_t = 5$ nm et $d_t = 5$ Å. Le potentiel n'est pas uniforme à l'intérieur du nanocristal, comme le prévoit pourtant le modèle capacitif. Nous commenterons en détail cette figure au paragraphe suivant.

5.4 Calcul des capacités dans une nanostructure de semiconducteurs

Nous discutons au paragraphe 5.4.1 la validité du modèle capacitif introduit au chapitre 1 et utilisé au chapitre 4 pour interpréter les expériences de spectroscopie tunnel. Nous précisons comment calculer les capacités C_1 et C_2 des jonctions J1 (îlot-substrat) et J2 (pointe-îlot) pour un nanocristal de semiconducteurs. Nous comparerons nos résultats avec les valeurs expérimentales au paragraphe 5.4.2.

5.4.1 Discussion de la validité du modèle capacitif

Nous rappelons l'expression obtenue au chapitre 1 pour l'énergie totale du nanocristal dans le modèle capacitif :

$$E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V) = \sum_i n_i \varepsilon_i^e - \sum_i p_i \varepsilon_i^h - \eta e V q + \frac{1}{2} U q^2 \quad (5.32)$$

où $\eta = C_1/(C_1 + C_2)$, $U = e^2/(C_1 + C_2)$, et $q = n - p$. Clairement, l'expression 5.25 pour l'énergie totale se ramène à celle 5.32 du modèle capacitif si nous faisons les approximations suivantes :

- i) $\eta_i^e = \eta_i^h = \eta \forall i$
- ii) $U_{ij}^{ee} = U_{ij}^{hh} = U_{ij}^{eh} = U \forall (i, j)$
- iii) $\Sigma_i^e = \Sigma_i^h = U/2 \forall i$

Les conditions de validité de l'approximation iii) ont déjà été discutées au paragraphe 5.2.4. Nous nous intéressons maintenant aux approximations i) et ii). Nous avons représenté sur la figure 5.9a la distribution des valeurs de η_i^e et η_i^h calculées dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm pour les 50 premiers états de bande de conduction ψ_i^e et les 50 premiers états de bandes de valence ψ_i^h (dégénérescence de spin ne incluse). Nous avons de même représenté sur la figure 5.9b la distribution des valeurs U_{ij}^{ee} , U_{ij}^{hh} et U_{ij}^{eh} calculées pour ces mêmes états. La géométrie pointe-îlot-substrat utilisée est celle de la figure 5.8. Les valeurs moyennes $\langle \eta_i^e \rangle = 0.773$ et $\langle U_{ij}^{eh} \rangle = 0.130$ eV sont indiquées sur les figures 5.9a,b par une ligne continue et les valeurs $\eta_1^e = 0.773$ et $U_{11}^{ee} = 0.131$ eV calculées pour le LUMO¹⁹ ($1S_e$) du nanocristal sont indiquées par une ligne pointillée. La dispersion relative des valeurs de U_{ij}^{eh} est inférieure à 2%. Par conséquent, le modèle capacitif constitue une excellente approximation de l'expression 5.25 pour l'énergie totale (la self-énergie mise à part) si nous posons :

$$\langle \eta_i^e \rangle = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \quad (5.33a)$$

$$\langle U_{ij}^{eh} \rangle = \frac{e^2}{C_1 + C_2} \quad (5.33b)$$

¹⁹En principe, nous devrions plutôt écrire $U_{12}^{ee} = 0.131$ eV car le terme $U_{11}^{ee} = U_{12}^{ee}$ n'a pas de signification physique (les niveaux dégénérés ε_1^e et ε_2^e ne pouvant être occupé qu'une fois). Cependant la notation U_{11}^{ee} nous semble plus explicite.

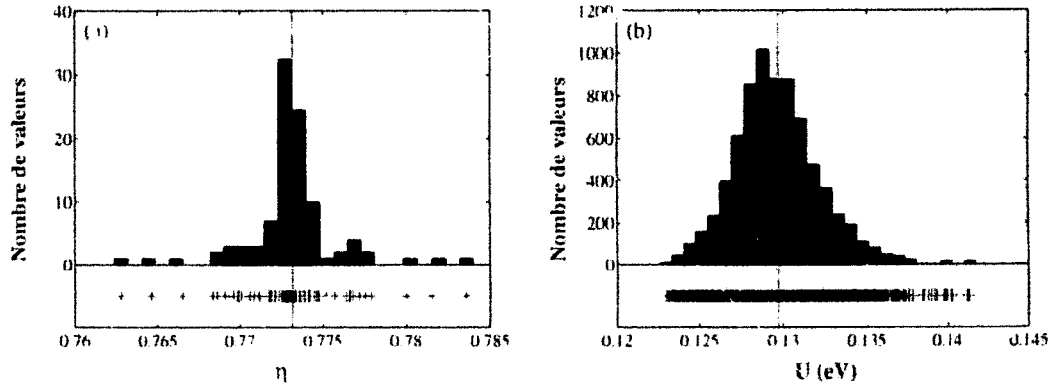


FIG. 5.9: (a) Distribution des valeurs de η_i^e et η_i^h calculées dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm pour les 50 premiers états de bande de conduction ψ_i^e et les 50 premiers états de bandes de valence ψ_i^h (dégénérescence de spin non incluse). Chaque croix dans la partie inférieure de la figure représente une valeur de η_i^e et η_i^h , avec leur histogramme dans la partie supérieure. (b) Distribution des valeurs de U_{ij}^{ee} , U_{ij}^{hh} et U_{ij}^{eh} calculées pour ces mêmes états. La ligne continue sur les figures (a) et (b) indique les valeurs moyennes $\langle \eta_i^a \rangle = 0.773$ et $\langle U_{ij}^{ab} \rangle = 0.130$ eV et la ligne pointillée les valeurs $\eta_i^a = 0.773$ et $U_{11}^{ab} = 0.131$ eV calculées pour le LUMO ($1S_e$) du nanocristal (confondue avec la ligne continue sur la figure (a)). $d_e = 10$ Å, $d_s = 5$ Å, $e = 5$ Å, $r_t = 2.5$ nm et $d_t = 5$ Å.

Nous obtenons $C_1 = 0.95$ aF et $C_2 = 0.28$ aF avec les valeurs $\langle \eta_i^a \rangle = 0.773$ et $\langle U_{ij}^{ab} \rangle = 0.130$ eV de la figure 5.9. Ces valeurs de $\langle \eta_i^a \rangle$ et $\langle U_{ij}^{ab} \rangle$ calculées pour un très grand nombre d'états ψ_i^e et ψ_i^h ne sont pas forcément les mieux adaptées au calcul des capacités. Si nous intéressons spécifiquement à la zone sans courant dans la caractéristique $I(V)$ du nanocristal, nous pouvons aussi bien poser $\langle \eta_i^a \rangle = (\eta_i^e + \eta_i^h)/2$ et $\langle U_{ij}^{ab} \rangle = (U_{11}^{ee} + U_{11}^{hh})/2$ (moyenne HOMO-LUMO), voir même simplement $\eta_i^a = C_1/(C_1 + C_2)$ et $U_{11}^{ab} = e^2/(C_1 + C_2)$ (calcul des capacités pour le LUMO). Ces deux dernières estimations de C_1 et C_2 sont par ailleurs en excellent accord avec la précédente pour la géométrie de la figure 5.8.

Le modèle capacitif est « exact » dans un îlot métallique idéal. Les charges sont alors complètement écrantées à l'intérieur de l'îlot et redistribuées à sa surface de sorte que le potentiel électrostatique soit uniforme dans l'îlot. Dans ces conditions, C_1 et C_2 sont les capacités « géométriques » des jonctions J1 et J2 telles qu'elles sont habituellement définies dans les ouvrages d'électrostatique classique [1]. Dans la configuration pointe-îlot-substrat de la figure 5.8, nous obtenons²⁰ $C_1 = 1.22$ aF et $C_2 = 0.29$ aF ($\eta = 0.810$ et $U = 0.106$ eV) pour un îlot métallique de même rayon $R = 3.2$ nm. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles calculées dans un nanocristal d'InAs ($C_1 = 0.95$ aF et $C_2 = 0.28$ aF). La dispersion des valeurs de η_i^a et U_{ij}^{ab} (même réduite par l'approximation cylindrique) dans les nanocristaux de semiconducteurs reflète directement la diversité des fonctions d'onde ψ_i^e et ψ_i^h . Elle sera d'autant plus faible que le potentiel sera uniforme à l'intérieur du nanocristal, donc que le nanocristal écrantera les champs électrique plus efficacement que son environnement. La dispersion des valeurs de η_i^a et U_{ij}^{ab} augmente par

²⁰Nous avons calculé ces valeurs de C_1 et C_2 en posant $\epsilon_{\text{inv}} = 1000$.

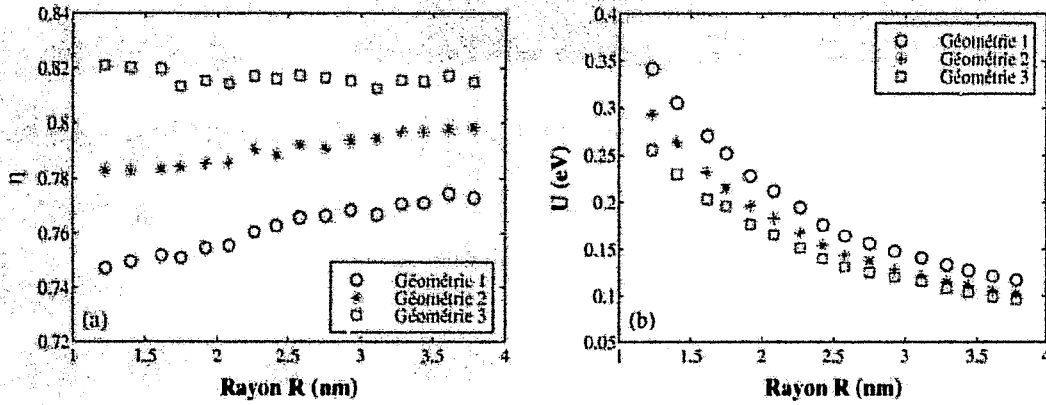


FIG. 5.10: Valeurs de η (a) et de U (b) calculées dans des nanocristaux d'InAs de rayon R pour trois géométries différentes (voir le texte).

exemple si la constante diélectrique des matériaux moléculaires croît ou si les électrodes se rapprochent du nanocristal. Nous avons déjà établi des conclusions similaires pour la self-énergie Σ au paragraphe 5.2.4 : le modèle capacitif est d'autant plus précis que le nanocristal se comporte du point de vue électrostatique comme un métal comparé à son environnement.

Pour terminer ce paragraphe, nous allons commenter la valeur de $\eta = \langle \eta_i^2 \rangle$ obtenue pour la géométrie de la figure 5.8. Sur cette figure, $\eta = 0.773$ est approximativement égal à $\mathcal{V}_1(\mathbf{r})/V_{\text{ref}}$ calculé au centre du nanocristal. La majeure partie du potentiel appliqué $V_{\text{ref}} = 1$ V chute entre le nanocristal et la pointe ($\eta > 1/2$), pour deux raisons principales. D'une part, le champ électrique est d'autant plus important à l'extrémité de la pointe que son rayon de courbure r_t est petit (« effet de pointe »). D'autre part, le substrat est recouvert par une couche moléculaire de constante diélectrique $\varepsilon = 2.6$ qui écranle le champ électrique imposé par la pointe. La chute de potentiel est donc naturellement plus importante entre la pointe et le nanocristal qu'entre le nanocristal et le substrat.

5.4.2 Comparaison avec les valeurs expérimentales

Au chapitre 4, nous avons calculé la caractéristique $I(V)$ d'un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm avec le modèle capacitif. Nous avons ajusté $\eta = 0.9$ et $U = 100$ meV pour reproduire la caractéristique $I(V)$ expérimentale mesurée par U. Banin *et al.* [14]. η semble par ailleurs toujours supérieur à 0.85 quelle que soit la taille des nanocristaux. Nous discutons dans l'annexe H la valeur de C_1 et C_2 en fonction de la distance pointe-nanocristal d_t (pour différentes distances nanocristal-substrat d_s) et en fonction du rayon de courbure r_t de la pointe, pour un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm. Les figures H.1 et H.2 de cette annexe démontrent qu'il est pratiquement impossible d'obtenir des valeurs de η aussi élevées pour des distances pointe-nanocristal raisonnables ($d_t < 10$ Å). Afin de parvenir à un compromis acceptable pour U et η , nous devons faire les hypothèses suivantes :

- i) Le rayon de courbure de la pointe STM est petit ($r_t \sim 2.5$ nm). Cette hypothèse

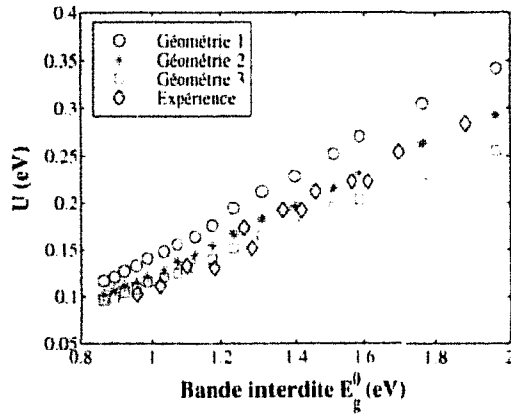


FIG. 5.11: Comparaison entre l'énergie d'addition U mesurée par U. Banin *et al.* [14] et celle calculée avec les trois géométries de la figure 5.10.

est justifiée par les images STM obtenues par les auteurs de la référence [14] sur des nanocristaux de CdSe [15]. Le profil des nanocristaux est très abrupt, ce qui laisse penser que les pointes STM sont fines. Nous n'avons toutefois aucune information sur la préparation des pointes STM et sur la reproductibilité des caractéristiques $I(V)$ expérimentales.

- ii) Les nanocristaux d'InAs sont beaucoup plus proches du substrat que ne le suggère la longueur des molécules d'hexanedithiol et/ou la constante diélectrique de ces molécules est supérieure à 2.6. La monocouche d'hexanedithiol n'est pas nécessairement dense et ordonnée, aussi les nanocristaux d'InAs ont-ils pu l'écraser ou la déplacer. En outre, une contamination métallique de la monocouche par exemple a pu accroître sa constante diélectrique effective. Dans le même ordre d'idée, le nanocristal peut présenter une facette importante vis à vis du substrat, ce qui augmente C_1 donc η .

La figure 5.10 représente les valeurs de $\eta = (\eta_l^e + \eta_l^h)/2$ et de $U = (U_{11}^{ee} + U_{11}^{hh})/2$ calculées en fonction du rayon R des nanocristaux d'InAs pour trois géométries différentes. Le rayon de courbure de la pointe STM est $r_t = 2.5$ nm et la distance pointe-nanocristal vaut $d_t = 5$ Å. L'épaisseur de la couche de trioctylphosphine autour du nanocristal est $e = 5$ Å et sa constante diélectrique est égale à 2.6. Les autres paramètres sont les suivants :

- Géométrie 1 : L'épaisseur totale de la couche d'hexanedithiol à la surface du substrat est $d_c = 10$ Å et sa constante diélectrique est $\varepsilon = 2.6$. La distance nanocristal-substrat vaut $d_s = 5$ Å.
- Géométrie 2 : La distance nanocristal-substrat vaut maintenant $d_s = 1.75$ Å.
- Géométrie 3 : La distance nanocristal-substrat vaut $d_s = 5$ Å, mais la constante diélectrique de la couche d'hexanedithiol est $\varepsilon = 7.5$.

Tandis que U décroît approximativement en $1/R$, η est quasiment indépendant du rayon des nanocristaux. Il est donc a priori possible de se placer dans des conditions de spectroscopie équivalentes (η identique) quelle que soit la taille des nanocristaux. η approche ou dépasse 0.8 pour les géométries 2 et 3, sans toutefois atteindre 0.9. Les énergies d'addition U calculées pour chacune des trois géométries sont comparées aux valeurs expérimentales mesurées²¹ par U. Banin *et al.* [14] sur la figure 5.11. Les valeurs de U calculées avec

²¹Ces valeurs sont déduites des expériences de spectroscopie tunnel dans l'approximation $\eta = 1$.

la géométrie 1 sont significativement supérieures aux valeurs expérimentales, tandis que celles calculées avec les géométries 2 et 3 sont en bon accord, quoiqu'encore légèrement supérieures dans les grands nanocristaux. La présence d'une couche de constante diélectrique élevée à la surface du substrat donne donc de bons résultats, sans que nous puissions toutefois prouver son existence.

Nous avons pu surestimer la valeur de η au chapitre 4 si les liaisons fortes prédisent des énergies de confinement trop élevées dans les nanocristaux d'InAs. Toutefois, nous aurions alors du même coup surestimé la valeur de U (Eqns. 4.33). Or, il semble également très difficile d'atteindre $U < 100$ meV dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm sans faire l'hypothèse *ii*) (voir Figs. H.1 et H.2). Un éventuel surconfinement des liaisons fortes ne peut donc expliquer *seul* les difficultés que nous avons à reproduire les valeurs de U et η proposées au chapitre 4. Le modèle que nous avons développé au paragraphe 5.3 et qui nous a servi à calculer U et η ne tient toutefois pas compte de la réponse des fonctions d'onde du nanocristal au champ électrique. Nous introduirons cet effet au chapitre 6 et nous étudierons ses conséquences sur la caractéristique $I(V)$. Pour information, le principe du calcul de la caractéristique $I(V)$ à partir de l'expression 5.25 pour l'énergie totale est détaillé dans l'annexe I (voir aussi chapitre 6 paragraphe 6.2.1).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté les propriétés électrostatiques des nanocristaux de semiconducteurs. Nous avons tout d'abord estimé la constante diélectrique effective ϵ_{in} des nanocristaux d'InAs, qui permet de calculer le potentiel électrostatique en résolvant l'équation de Poisson comme dans un objet macroscopique. Nous avons montré que ϵ_{in} diminuait dans les petits nanocristaux, notamment à cause de l'augmentation de la bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 . Nous avons ensuite étudié un modèle simple pour la self-énergie Σ et l'énergie d'addition U (nanocristal de constante diélectrique ϵ_{in} enfermé dans un milieu homogène de constante diélectrique ϵ_{out}). Nous avons proposé un mino- rant et un majorant pour U , qui peuvent servir de référence pour l'interprétation des expériences de spectroscopie tunnel (Eqn. 5.24). Au paragraphe 5.3, nous avons calculé l'énergie totale du nanocristal au premier ordre en perturbations à partir du potentiel électrostatique dans une configuration pointe-îlot-substrat réaliste. Nous avons ensuite discuté la validité du modèle capacitif dans les nanocristaux de semiconducteurs et montré que celui-ci était d'autant plus précis que le nanocristal écrivait efficacement les champs électriques (comparé à son environnement). De façon générale, les capacités C_1 et C_2 calculées pour un nanocristal de semiconducteurs sont inférieures aux capacités calculées pour un îlot métallique équivalent. Il est apparu difficile de reproduire avec une géométrie « conventionnelle » la valeur $\eta = C_1/(C_1 + C_2) > 0.85$ obtenue au chapitre 4 en ajustant C_1 et C_2 sur la caractéristique $I(V)$ expérimentale. Au chapitre suivant, nous allons développer un modèle auto-cohérent qui tient compte de la réponse - négligée jusqu'ici - des fonctions d'onde du nanocristal au champ électrique.

Bibliographie

- [1] L. Landau et E. Lifchitz. *Electrodynamique des Milieux Continus* (Mir, Moscou, 1966).
- [2] L. Hedin et S. Lundquist. *Solid State Phys.* **23**, 1 (1969).
- [3] M. Lannoo, C. Delerue et G. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3415 (1995).
- [4] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo et E. Martin, *Phys. Rev. B* **52**, 11982 (1995).
- [5] C. Delerue, M. Lannoo et G. Allan, *Phys. Rev. B* **56**, 15306 (1997).
- [6] F. Herman et S. Skillman, *Atomic Structure Calculations* (Prentice-Hall, New-York, 1963).
- [7] Landolt-Börstein, *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [8] J. Lindhard, *Dan. Math. Phys. Medd.* **28**, 8 (1954).
- [9] D. Pines, *Solid State Phys.* **1**, 367 (1955).
- [10] H. Ehrenreich et M. H. Cohen, *Phys. Rev.* **115**, 786 (1959).
- [11] D. R. Penn, *Phys. Rev.* **128**, 2093 (1962).
- [12] L.-W. Wang et A. Zunger, *Phys. Rev. B* **53**, 9579 (1996).
- [13] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983); *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- [14] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz et O. Millo, *Nature* **400**, 542 (1999).
- [15] B. Alpers, I. Rubinstein, G. Hodes, D. Porath et O. Millo, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1751 (1999).
- [16] A. Franceschetti et A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1731 (2000); *Phys. Rev. B* **62**, 2614 (2000); A. Franceschetti, A. Williamson et A. Zunger, *J. Phys. Chem.* **104**, 3398 (2000).
- [17] A. Orlandi, M. Rontani, G. Goldoni, F. Manghi et E. Molinari, *Phys. Rev. B* **63**, 045310 (2001).
- [18] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization* (Elsevier, Amsterdam, 1973).
- [19] C. Delerue, M. Lannoo et G. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2457 (2000).
- [20] E. Dubois, *Simulation Bidimensionnelle de Dispositif Silicium : Contribution à l'Etude de Phénomènes Parasites en Technologies MOS et Bipolaire* (Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 1990).
- [21] G. Goldoni, F. Rossi et E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4995 (1998).
- [22] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara et C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3559 (1987).
- [23] E. P. A. M. Bakkers, *Charge Transfer between Semiconductor Nanocrystals and a Metal* (Thèse de l'Université des Sciences d'Utrecht, Pays-Bas, 2000).
- [24] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin et A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **98**, 4109 (1994).

Chapitre 6

Calcul auto-cohérent de la caractéristique $I(V)$

Dans ce chapitre, nous calculons la caractéristique $I(V)$ des nanocristaux dans une configuration pointe-flot-substrat réaliste avec un modèle auto-cohérent (Schrödinger-Poisson). Au paragraphe 6.1, nous introduisons les équations de Schrödinger-Poisson et nous détaillons le calcul des énergies de transition. Nous discutons ensuite au paragraphe 6.2 les caractéristiques $I(V)$ calculées avec ce modèle dans les nanocristaux d'InAs et de GdSe.

6.1 Modèle

Au chapitre 5, nous avons calculé l'énergie totale du nanocristal au premier ordre en perturbations, sans tenir compte de la réponse des fonctions d'onde au champ électrique. Pour valider cette approche, nous calculons à présent l'énergie totale du nanocristal et sa caractéristique $I(V)$ avec un modèle auto-cohérent (Schrödinger-Poisson) : nous cherchons les états à une particule du nanocristal dans le potentiel électrostatique moyen créé par les n électrons et p trous qu'il contient [1–4]. Nous présentons le principe de cette méthode au paragraphe 6.1.1, puis nous l'appliquons au calcul des énergies de transition et de la caractéristique $I(V)$ des nanocristaux au paragraphe 6.1.2.

6.1.1 Principe de la méthode de Schrödinger-Poisson

Les équations de Schrödinger-Poisson permettent (dans certaines approximations que nous précisons plus tard) de calculer l'énergie totale $E_0(n, p, V)$ de l'état fondamental à n électrons et p trous du nanocristal, pour une polarisation V donnée. Nous cherchons à cet effet les états propres $\tilde{\psi}_i^e$ et $\tilde{\psi}_i^h$ de l'Hamiltonien à une particule $\tilde{H}$ du nanocristal dans le potentiel moyen créé par ces n électrons et p trous :

$$\tilde{H}|\tilde{\psi}_i^{e,h}\rangle = \tilde{\epsilon}_i^{e,h}|\tilde{\psi}_i^{e,h}\rangle \quad (6.1)$$

Avec la décomposition 5.26 du potentiel électrostatique (chapitre 5), nous pouvons écrire :

$$\hat{H} = H_0 + \frac{V}{V_{\text{réf}}} H_1 + \tilde{H}_2 \quad (6.2)$$

où :

H_0 est l'Hamiltonien de liaisons fortes du nanocristal isolé. Comme aux chapitres précédents, nous notons ε_i^e (resp. ε_i^h) et ψ_i^e (resp. ψ_i^h) les énergies et états propres de H_0 .

- H_1 est la matrice¹ du potentiel $-e\mathcal{V}_1(\mathbf{r})$ créé par le générateur dans le nanocristal vide pour $V = V_{\text{réf}}$.
- $\tilde{H}_2$ est la matrice du potentiel moyen $-e\tilde{V}(\mathbf{r})$ créé par les n électrons et p trous du nanocristal à polarisation nulle ($V = 0$). $\tilde{V}(\mathbf{r})$ vérifie l'équation de Poisson :

$$\nabla[\varepsilon(\mathbf{r})\nabla\tilde{V}(\mathbf{r})] = -4\pi\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \quad (6.3)$$

où :

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = -e \left(\sum_{i=1}^n |\tilde{\psi}_i^e(\mathbf{r})|^2 - \sum_{i=1}^p |\tilde{\psi}_i^h(\mathbf{r})|^2 \right) \quad (6.4)$$

Puisque $\tilde{V}(\mathbf{r})$ donc $\tilde{H}$ dépendent eux-mêmes des états $\tilde{\psi}_i^e$ et $\tilde{\psi}_i^h$ occupés, la solution de l'équation 6.1 doit être « auto-cohérente » : la densité $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ calculée à partir des états propres de $\tilde{H}$ (Equ. 6.4) doit être égale à la densité qui a servi à construire $\tilde{H}$. La solution auto-cohérente de l'équation 6.1 minimise l'expression suivante de $E_0(n, p, V)$:

$$\begin{aligned} E_0(n, p, V) = & \sum_{i=1}^n \langle \tilde{\psi}_i^e | H_0 | \tilde{\psi}_i^e \rangle - \sum_{i=1}^p \langle \tilde{\psi}_i^h | H_0 | \tilde{\psi}_i^h \rangle \\ & + \frac{V}{V_{\text{réf}}} \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \mathcal{V}_1(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \mathcal{G}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tilde{\rho}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (6.5a)$$

soit encore :

$$E_0(n, p, V) = \sum_{i=1}^n \tilde{\varepsilon}_i^e - \sum_{i=1}^p \tilde{\varepsilon}_i^h - \Delta E_0(n, p, V) \quad (6.5b)$$

où :

$$\Delta E_0(n, p, V) = \frac{1}{2} \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \tilde{V}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (6.5c)$$

La fonction $\mathcal{G}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ a été définie au chapitre 5 (Equ. 5.26). Sous la forme 6.5a, $E_0(n, p, V)$ apparaît comme une généralisation de l'expression 5.25 pour l'énergie totale à des fonctions d'ondes auto-cohérentes $\tilde{\psi}_i^e$ et $\tilde{\psi}_i^h$, dans l'approximation $\Sigma_{ii}^a = U_{ii}^{aa}/2$. Les équations de Schrödinger-Poisson négligent donc tous les effets d'échange et de corrélation.

La méthode de résolution auto-cohérente de l'équation 6.1 est détaillée dans l'annexe J. Les potentiels $\mathcal{V}_1(\mathbf{r})$ et $\tilde{V}(\mathbf{r})$ sont calculés avec une méthode de différences finies pour une configuration pointe-îlot-substrat réaliste (voir chapitre 5 paragraphe 5.3 et annexe G). La recherche directe (dans la base sp^3) des états propres de $\tilde{H}$ occupés par les électrons et

¹ H_1 et H_2 sont diagonales dans la base des orbitales atomiques (voir chapitre 5 note 3).

les trous est trop longue, même avec la méthode du spectre replié introduite au chapitre 3. Aussi calculons nous tout d'abord N_{BV} états propres ψ_i^h et N_{BC} états propres ψ_i^e de l'Hamiltonien H_0 du nanocristal isolé sans couplage spin-orbite. Nous diagonalisons ensuite l'Hamiltonien $\tilde{H}$ avec couplage spin-orbite dans la base $\mathcal{B}$ formée par les $2(N_{BV} + N_{BC})$ états $\{|\psi_i^h \uparrow\rangle, |\psi_i^h \downarrow\rangle, |\psi_i^e \uparrow\rangle, |\psi_i^e \downarrow\rangle\}$, où $\uparrow$ et $\downarrow$ sont les états du spin. Nous avons systématiquement vérifié que les états ψ_i^e et ψ_i^h occupés ainsi calculés avaient convergé².

Finalement, nous corrigeons *a posteriori* $E_0(n, p, V)$ de l'« interaction des électrons et des trous avec eux-mêmes », i.e. nous intégrons l'approximation L5 de l'annexe I pour la self-énergie :

$$E_0(n, p, V) \rightarrow E_0(n, p, V) - \Delta E_{\text{corr}}(n, p, V) \quad (6.6a)$$

où :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{corr}}(n, p, V) = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \iint |\tilde{\psi}_i^e(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{\epsilon(\mathbf{r}')|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\tilde{\psi}_i^e(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \iint |\tilde{\psi}_i^h(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{\epsilon(\mathbf{r}')|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\tilde{\psi}_i^h(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (6.6b)$$

Dans les configurations pointe-îlot-substrat étudiées, où le potentiel $\tilde{V}(\mathbf{r})$ est dominé par les charges de polarisation, l'interaction (non-physique) des particules avec elles-mêmes, incluse dans les équations de Schrödinger-Poisson, a peu d'influence sur la localisation des électrons et des trous dans le nanocristal.

6.1.2 Calcul des énergies de transition

Dans ce paragraphe, nous calculons la caractéristique $I(V)$ des nanocristaux à partir des équations de Schrödinger-Poisson. Nous détaillons successivement i) le calcul de l'énergie $E_0(n, p, V)$ de l'état fondamental à n électrons et p trous du nanocristal, ii) l'approximation utilisée pour les énergies $E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)$ des états excités, et iii) le calcul des énergies de transition de la caractéristique $I(V)$.

Calcul des énergies $E_0(n, p, V)$

Nous calculons $E_0(n, p, V)$ (Eqn. 6.6a) avec le modèle du paragraphe 6.1.1 pour un ensemble d'états de charges $\{(n, p)\}$ adapté au problème et pour un ensemble de points de polarisation $\{V_i\}$. Nous supposons pour calculer le courant que la recombinaison électrons-trous est instantanée, de sorte que nous ayons seulement besoin des états de charge $\{(n, 0), (n, 1), (0, p), (1, p)\}$ ($n \leq n_{\text{max}}, p \leq p_{\text{max}}$), où n_{max} et p_{max} sont le nombre maximal d'électrons et de trous que peut accueillir l'îlot (voir annexe D). Cette hypothèse

²Pour optimiser N_{BV} et N_{BC} , nous recherchons les n_{max} états propres ψ_i^h et p_{max} états propres ψ_i^e de l'Hamiltonien $\tilde{H} = H_0 + (V_{\text{max}}/V_{\text{ref}})H_L$, où V_{max} est la polarisation maximale appliquée, et n_{max} (resp. p_{max}) le nombre maximal d'électrons (resp. de trous) dans le nanocristal. Nous vérifions que les états propres calculés dans la base $\mathcal{B}$ ont convergé en les comparant à ceux calculés dans la base sp^3 avec la méthode du spectre replié. Ce problème non auto-cohérent reste assez représentatif du potentiel des équations de Schrödinger-Poisson.

n'a pas d'influence significative sur le courant total qui traverse celui-ci³, comme nous l'avons déjà montré au chapitre 4. Les points de polarisation V_i sont séparés de 0.25 à 0.5 V.

Approximation pour l'énergie $E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)$ des états excités

Pour chaque point de polarisation V_i et pour chaque état de charge (n, p) , nous calculons une approximation de l'énergie $E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)$ des états excités à partir du spectre de l'Hamiltonien auto-cohérent $\hat{H}$ de l'état fondamental à n électrons et p trous⁴ :

$$E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V) = \sum_i n_i \tilde{\varepsilon}_i^e - \sum_i p_i \tilde{\varepsilon}_i^h - \Delta E_0(n, p, V) - \Delta E_{\text{corr}}(n, p, V) \quad (6.7)$$

Nous avons notamment $E_0(n, p, V) = E(\{n_i\}_n^0, \{p_i\}_p^0, V)$, où $\{n_i\}_n^0$ et $\{p_i\}_p^0$ sont les configurations à n électrons et p trous dans l'état fondamental ($n_i = 1$ si $i \leq n$ et $p_i = 1$ si $i \leq p$, zéro sinon).

Calcul des énergies de transition

Nous calculons la caractéristique $I(V)$ à $T \rightarrow 0$ K, de sorte que le système soit retourné dans son état fondamental avant chaque nouvelle transition tunnel. Nous ne considérons donc que des transitions tunnel dont l'état initial est l'état fondamental à n électrons et p trous du nanocristal. Un $(n+1)^{\text{ème}}$ électron peut pénétrer dans l'îlot sur le niveau $\tilde{\varepsilon}_i^e$ ($i > n$) à l'énergie de transition :

$$\varepsilon_i = E(\{n_j\}_{n+1}^{n_i=1}, \{p_j\}_p^0, V) - E_0(n, p, V) \quad (6.8a)$$

$$= E_0(n+1, p, V) - E_0(n, p, V) + \tilde{\varepsilon}_i^e - \tilde{\varepsilon}_{n+1}^e \quad (6.8b)$$

$\{n_j\}_{n+1}^{n_i=1}$ est la configuration à $n+1$ électrons obtenue en remplissant⁵ les n premiers niveaux $\tilde{\varepsilon}_j^e$ et le niveau $\tilde{\varepsilon}_i^e$. $\tilde{\varepsilon}_i^e$ et $\tilde{\varepsilon}_n^e$ sont des énergies propres de l'Hamiltonien $\hat{H}$ à $n+1$

³Dans le cas d'un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm par exemple, les courants I_1^e , I_1^h , I_2^e et I_2^h obtenus avec le modèle capacitif dans la limite d'une recombinaison électrons-trous instantanée sont sensiblement équivalents à ceux obtenus pour $\tau = 1$ ns (voir chapitre 4 paragraphe 4.4).

⁴Pour obtenir l'équation 6.7, nous faisons les hypothèses suivantes :

i) Nous admettons que les fonctions d'ondes ψ_i^e et ψ_i^h de l'Hamiltonien $\hat{H}$ de l'état fondamental peuvent servir à construire de bonnes approximations (non auto-cohérentes) des états excités. Nous notons $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$ et $\tilde{V}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \delta V(\mathbf{r})$ la densité de charges et le potentiel moyen dans un état excité, calculé à partir de ces fonctions d'ondes.

ii) Nous abandonnons les termes proportionnels à $\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')$ dans 6.5a (où à $\delta\rho(\mathbf{r})\delta V(\mathbf{r})$ dans 6.5b) et les corrections correspondantes dans 6.6b. Le calcul de ces termes démontre qu'ils sont effectivement négligeables dans les configurations pointe-îlot-substrat étudiées.

Il faut noter que les niveaux $\tilde{\varepsilon}_i^e$ (i voisin de $2N_{BC}$) et $\tilde{\varepsilon}_i^h$ (i voisin de $2N_{BV}$) très fortement excités sont mal convergés. Cependant, ces niveaux ne contribuent pas ou peu au courant ; en outre, ils sont très proches les uns des autres, aussi l'essentiel est-il de reproduire correctement la densité d'états moyenne à haute énergie.

⁵Nous supposons donc que les niveaux occupés dans l'îlot contenant n électrons et p trous deviennent les n premiers niveaux $\tilde{\varepsilon}_i^e$ et p premiers niveaux $\tilde{\varepsilon}_i^h$ dans l'îlot contenant $n+1$ électrons et p trous. Pour les trous notamment, des permutations entre niveaux $\tilde{\varepsilon}_i^h$ de symétries différentes, très proches, peuvent avoir lieu lors de l'injection d'une particule supplémentaire. L'erreur alors faite sur les énergies de transition reste cependant inférieure à quelques meV.

électrons et p trous. Un électron peut quitter le niveau $\tilde{\varepsilon}_i^e$ ($i \leq n$) à l'énergie de transition :

$$\varepsilon_i = E_0(n, p, V) - E(\{n_i\}_{n-1}^{n_i=0}, \{p_j\}_p^0, V) \quad (6.9a)$$

$$= E_0(n, p, V) - E_0(n-1, p, V) + \tilde{\varepsilon}_i^e - \tilde{\varepsilon}_n^e \quad (6.9b)$$

où $\{n_i\}_{n-1}^{n_i=0}$ est la configuration à $n-1$ électrons obtenue en remplissant les n premiers niveaux $\tilde{\varepsilon}_j^e$ sauf le niveau $\tilde{\varepsilon}_i^e$. Cette fois, $\tilde{\varepsilon}_i^e$ et $\tilde{\varepsilon}_n^e$ sont des énergies propres de l'Hamiltonien $\hat{H}$ à $n-1$ électrons et p trous. Des expressions similaires peuvent être établies pour les énergies de transition de trous. Le courant se calcule ensuite aisément à partir de ces énergies de transition avec les équations du paragraphe 4.1 (chapitre 4).

Pour calculer la caractéristique $I(V)$, nous avons besoin des énergies de transition quel que soit V . Les énergies de transition $\varepsilon_t = E_0(n+1, 0, V) - E_0(n, 0, V)$ et $\varepsilon_t = E_0(0, p, V) - E_0(0, p+1, V)$ correspondant à des pics d'addition dans la caractéristique $I(V)$ sont des différences entre énergies E_0 . Pour un maximum de précision dans la position des pics d'addition, nous interpolons donc $E_0(n, p, V)$ (pour n et p fixés) dans toute la gamme de polarisation explorée avec un polynôme d'ordre trois. Nous interpolons linéairement entre points de polarisation V_i successifs les énergies ε_i^e et ε_i^h qui apparaissent dans les équations 6.8b et 6.9b.

6.2 Résultats

Nous calculons maintenant les caractéristiques $I(V)$ de nanocristaux d'InAs [5] avec le modèle auto-cohérent du paragraphe précédent. Nous discuterons brièvement le cas des nanocristaux de CdSe au paragraphe 6.2.2.

6.2.1 Cas des nanocristaux d'InAs

Nanocristal de diamètre $d = 6.4$ nm

La figure 6.1 représente la conductance différentielle $G(V) = dI(V)/dV$ mesurée par U. Banin *et al.* [5] sur un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm et les conductances différentielles calculées avec trois modèles :

- i) La conductance différentielle calculée avec le modèle capacitif en ajustant $\eta = 0.9$ et $U = 100$ meV. Ce spectre de conductance a été discuté en détail au chapitre 4 (paragraphe 4.4).
- ii) La conductance différentielle calculée « en perturbations » (sans auto-cohérence) dans une configuration pointe-îlot-substrat réaliste représentée sur la figure 6.2 et discutée ci-dessous. Les énergies de transition sont évaluées avec l'expression 5.25 (chapitre 5) de l'énergie totale $E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)$ obtenue au premier ordre en perturbations. Le principe de la méthode est reporté dans l'annexe I.
- iii) La conductance différentielle calculée pour la même géométrie avec le modèle auto-cohérent du paragraphe 6.1 ($2N_{BV} = 240$, $2N_{BC} = 120$).

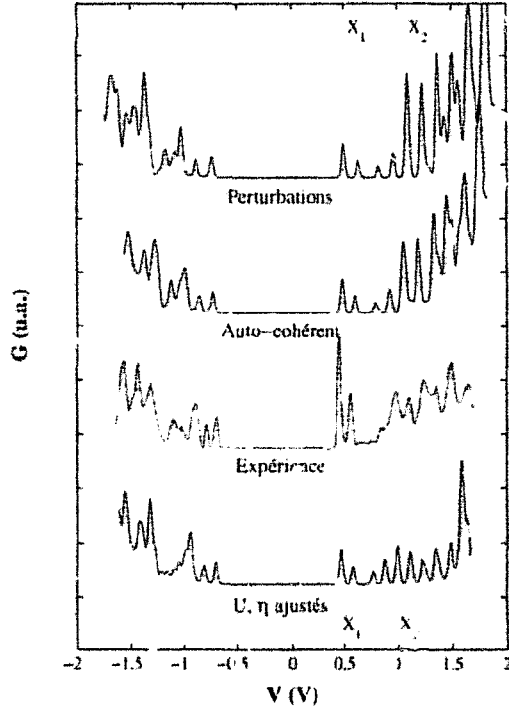


FIG. 6.1: Comparaison entre le spectre de conductance expérimental mesuré par U. Banin *et al.* [5] sur un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm et les spectres de conductance calculés avec trois modèles : le modèle capacitif (en ajustant $\eta = 0.9$ et $U = 100$ meV), le modèle en perturbations (chapitre 5 et annexe I) et le modèle auto-cohérent. Tous deux pour la géométrie représentée sur la figure 6.2.

La figure 6.2 représente le potentiel $V_1(\mathbf{r})$ ($V_{\text{ref}} = 1$ V) dans la configuration pointe-illet-substrat retenue pour ii) et iii). Les paramètres de la géométrie sont $d_c = 10$ Å, $d_s = 5$ Å, $\epsilon = 5$ Å, $r_t = 2.5$ nm et $r_l = 5$ Å. La constante diélectrique de toutes les couches moléculaires est égale à 2.6. Le nanocristal n'est pas parfaitement sphérique, mais légèrement aplati du côté du substrat. Cette déformation n'a pas d'influence significative sur la structure électronique du nanocristal, mais augmente légèrement la valeur des η_i^a calculés en perturbations (voir chapitre 5 paragraphe 5.4.2). Nous obtenons ainsi $\eta_1^a = 0.803$ et $U_{11}^a = 110$ meV pour le LUMO ($C_1 = 1.17$ aF et $C_2 = 0.29$ aF). Le niveau de Fermi ϵ_f est ajusté sur la position du centre de la zone sans courant expérimentale ($\epsilon_f = 0.4$ à 0.5 eV selon les modèles). Pour le calcul auto-cohérent, nous tenons par ailleurs compte d'une correction $V_0 = 0.5$ V sur le potentiel électrostatique entre les électrodes⁶ due à la différence entre les travaux de sortie du substrat (Au) et de la pointe STM (Pt-Ir, voir annexe A) [6]. Comme au chapitre 4, nous posons $\Gamma_1^e = \Gamma_2^e = 6 \times 10^8$ s⁻¹ et $\Gamma_1^h = \Gamma_2^h = 3 \times 10^8$ s⁻¹. Les caractéristiques $I(V)$ dont dérivent les conductances différentielles calculées ont toutes été convoluées avec une gaussienne de paramètre $\sigma = 15$ mV.

Les principales structures expérimentales sont bien reproduites sur le spectre en perturbation de la figure 6.1 ; toutefois, celui-ci est sensiblement dilaté par rapport au spectre

⁶Le potentiel électrostatique V_c entre le substrat et la pointe diffère donc de la polarisation V (différence entre les niveaux de Fermi ϵ_{f_1} et ϵ_{f_2}) de $V_0 = 0.5$ V. Nous remplaçons donc V par $V_c = V + V_0$ dans l'équation 6.2. Il peut y avoir d'autres corrections au potentiel électrostatique, dues par exemple aux dipôles permanents formés aux interfaces entre les différents matériaux, que nous ne connaissons pas et dont nous ne tenons donc pas compte (voir annexe A).

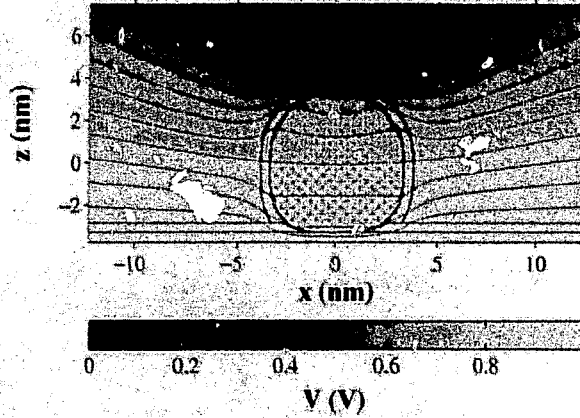


FIG. 6.2: Potentiel électrostatique $V_1(\mathbf{r})$ calculé dans un nanocristal vide d'InAs pour $V_{\text{réf}} = 1$ V. Les paramètres de la géométrie sont $d_o = 10$ Å, $d_s = 5$ Å, $c = 5$ Å, $r_t = 2.5$ nm et $d_t = 5$ Å. Le nanocristal (diamètre $d \sim 6.4$ nm) est légèrement aplati du côté du substrat. Les équipotentielles sont séparées de 50 mV.

expérimental car les valeurs de $\eta \sim 0.8$ et $U \sim 110$ meV obtenues avec cette géométrie restent trop importantes. Nous pouvons remarquer l'apparition d'un pic supplémentaire à polarisation négative, qui manquait dans le spectre calculé avec le modèle capacitif. Les tensions de seuil pour le transport combiné électrons-trous sont $V_{\pm}^{eh} = 1.12$ V ($n_0 = 3$) et $V_{\pm}^{eh} = -0.98$ V ($p_0 = 3$). n_0 est plus petit qu'au chapitre 4 (et $eV_{\pm}^{eh}$ plus proche de la bande interdite $E_g^0 = 0.918$ eV du nanocristal) notamment parce que η est inférieur à 0.9 (voir annexe E Eqn. E.3). Le spectre auto-cohérent est un peu moins dilaté que le

⁹L'apparition de ce pic dans le calcul en perturbations et le calcul auto-cohérent est due à de subtiles variations dans la position des niveaux de valence à haute énergie et dans la position du niveau de Fermi ε_f . Ce pic est assez sensible à la géométrie de la structure double jonction tunnel.

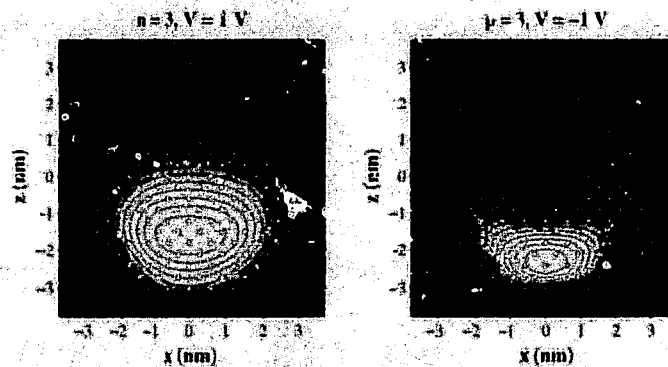


FIG. 6.3: (a) Densité électronique auto-cohérente⁹ calculée dans l'état fondamental pour $n = 3$ et $V = 1$ V (b) Densité de trous auto-cohérente calculée dans l'état fondamental pour $p = 3$ et $V = -1$ V. La géométrie utilisée est celle de la figure 6.2. Les points blancs représentent des atomes d'In ou d'As, et les points noirs des « pseudo » hydrogènes.

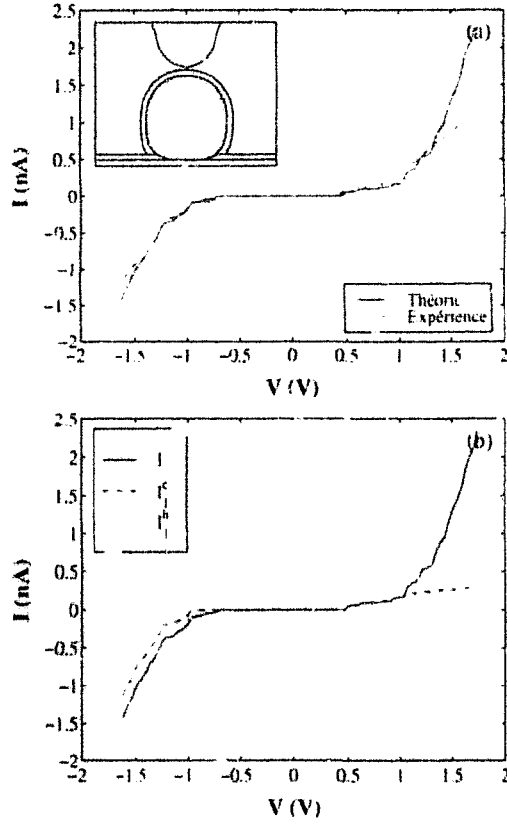


FIG. 6.4: (a) Caractéristique $I(V)$ d'un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 6.4$ nm calculée avec le modèle auto-cohérent pour la géométrie représentée dans l'insert (voir aussi Fig. 6.2). La caractéristique $I(V)$ calculée à température nulle a été convoluée avec une gaussienne de paramètre $\sigma = 15$ mV. Elle est comparée au spectre expérimental mesuré par U. Banin *et al.* [5] (b) Courant total I , courants d'électrons I_e^s et de trous I_h^s calculés au travers de la jonction J1.

spectre en perturbations, mais reste légèrement plus large que le spectre expérimental. À polarisation positive (resp. négative), les électrons (resp. les trous) sont localisés près du substrat, où le potentiel $V_1(\mathbf{r})$ forme un puits triangulaire⁸ (voir Fig. 6.2). Par exemple, la densité électronique⁹ dans le nanocristal est représentée sur la figure 6.3a pour $V = 1$ V et $n = 3$, tandis que la densité de trous est représentée sur la figure 6.3b pour $V = -1$ V et $p = 3$. La localisation est beaucoup plus importante pour les trous que pour les électrons, les premiers étant nettement plus lourds que les seconds. Elle augmente le « η effectif » (Hamiltonien H_1), ce qui tend à réduire la largeur du spectre auto-cohérent ; toutefois cet effet est presque complètement compensé par l'augmentation de l'énergie de confinement des particules (Hamiltonien H_0) et de l'énergie d'interaction (Hamiltonien H_2). Nous détaillons brièvement l'interprétation des caractéristiques¹⁰ $I(V)$ *ii*) et *iii*), par ailleurs sensiblement identique à celle de la caractéristique $I(V)$ *i*) calculée avec le modèle capacitif (chapitre 4 paragraphe 4.4). À polarisation positive, les deux premiers pics

⁸Même pour une différence de potentiel électrostatique V nulle entre les électrodes, un électron ou un trou unique dans le nanocristal est légèrement attiré vers le substrat par ses propres charges de polarisation moyennes. Cet effet est *qualitativement* analogue à celui de la self-énergie $\Sigma(\mathbf{r})$ réelle (chapitre 5 note 17), qui décroît au voisinage d'une surface métallique.

⁹L'extension de la densité à l'extérieur du nanocristal est un artefact du procédé de tracé et n'est pas représentative de son extension réelle (voir la note 23 du chapitre 3).

¹⁰Pour le calcul auto-cohérent, les tensions de seuil pour le transport combiné électrons-trous sont $V_{th}^e = 1.08$ V ($n_0 = 3$) et $V_{th}^h = -0.94$ V ($p_0 = 3$).

correspondent à l'addition d'électrons sur le LUMO ($1S_e$) du nanocrystal, et les deux suivants à l'injection d'électrons sur le niveau¹¹ $1P_e$ dans l'îlot vide ou l'îlot contenant un seul électron (pics d'excitation X_1 et X_2). Les six pics suivants, très intenses, correspondent notamment¹² à l'addition d'électrons sur le niveau $1P_e$ et à l'injection de trous sur les niveaux de bandes de valence. À polarisation négative, les deux premiers pics sont associés à l'addition de trous sur le HOMO $1V_B$. La structure suivante, d'où émergent deux pics principaux, comprend des pics d'addition et d'excitation de trous tandis que les électrons transitent sur le niveau $1S_e$. Enfin, les trois derniers pics, très intenses, coïncident avec l'injection d'électrons sur le niveau $1P_e$ puis $1D_e$.

La caractéristique $I(V)$ auto-cohérente est représentée sur la figure 6.4a, tandis que les courants d'électrons I_1^e et de trous I_1^h au travers de la jonction J1 sont représentés sur la figure 6.4b. Le régime de transport combiné électrons-trous est bien visible sur cette figure ($I_1^e \neq 0$ et $I_1^h \neq 0$). Nous surestimons largement l'intensité du courant à polarisation positive élevée, sans doute à cause de notre description simplifiée des couplages tunnel au travers des jonctions J1 et J2. Un bien meilleur accord avec l'intensité expérimentale peut être obtenu à polarisation positive en divisant Γ_1^h par quatre. Le calcul auto-cohérent montre en effet que les trous sont fortement localisés près de la pointe à polarisation positive, ce qui doit réduire leur couplage tunnel avec le substrat.

Nanocrystal de diamètre $d = 4.4$ nm

Pour terminer notre discussion du cas des nanocristaux d'InAs de U. Banin *et al.* [5], nous présentons les résultats obtenus pour un nanocrystal de diamètre $d = 4.4$ nm. La figure 6.5 représente le spectre de conductance mesuré par U. Banin *et al.*, et les spectres de conductance calculés avec le modèle capacitif et avec le modèle auto-cohérent. Pour le modèle capacitif, nous avons ajusté¹³ $\eta = 0.9$ et $U = 140$ meV avec les équations 4.33 du chapitre 4. Cette fois, nous effectuons le calcul auto-cohérent avec un nanocrystal sphérique, mais en augmentant la constante diélectrique de la couche d'hexanedithiol à la surface du substrat ($\epsilon = 7.5$). Les autres paramètres de la géométrie (représentée dans l'insert de la figure 6.6a) sont les mêmes qu'au paragraphe précédent. À titre indicatif, nous obtenons en perturbations $\eta_1^e = 0.82$ et $U_{11}^{ee} \approx 140$ meV pour le LUMO du nanocrystal. La hauteur relative des deux marches de la caractéristique $I(V)$ associées à l'état $1S_e$ suggère que $\Gamma_2 = 2\Gamma_1$. Nous ajustons donc $\Gamma_2^e = 2\Gamma_1^e = 6 \times 10^8$ s⁻¹ et $\Gamma_2^h = 2\Gamma_1^h = 4 \times 10^8$ s⁻¹ sur l'intensité du courant au voisinage de la ZSC. Les caractéristiques $I(V)$ calculées ont été convoluées avec une gaussienne de paramètre $\sigma = 25$ mV.

L'accord entre les spectres calculés et le spectre expérimental est à nouveau très satisfaisant, avec pratiquement correspondance univoque entre les pics de conductance, sauf à polarisation négative élevée; toutefois l'augmentation rapide du courant pour $V < -1.5$

¹¹À cause de l'auto-cohérence et/ou de la déformation du nanocrystal, tous les niveaux sont deux fois dégénérés seulement. Nous classons donc les niveaux en fonction de la symétrie « la plus proche ».

¹²Il y a également comme au chapitre 4 une contribution des pics d'excitation associés à l'état $1D_e$.

¹³Pour un nanocrystal sphérique de diamètre $d = 4.4$ nm, nous obtenons en liaisons fortes $\epsilon(1S_e) = 1.018$ eV, $\epsilon(1P_e) = 1.368$ eV, $\epsilon(1V_B) = -0.158$ eV et $\epsilon(2V_B) = -0.186$ eV. Le niveau de Fermi ϵ_f est placé sur la position du centre de la zone sans courant expérimentale ($\epsilon_f = 0.4$ à 0.5 eV selon les modèles). Nous tenons toujours compte pour le calcul auto-cohérent d'une correction $V_0 = 0.5$ V sur le potentiel électrostatique entre les électrodes (voir note 6).

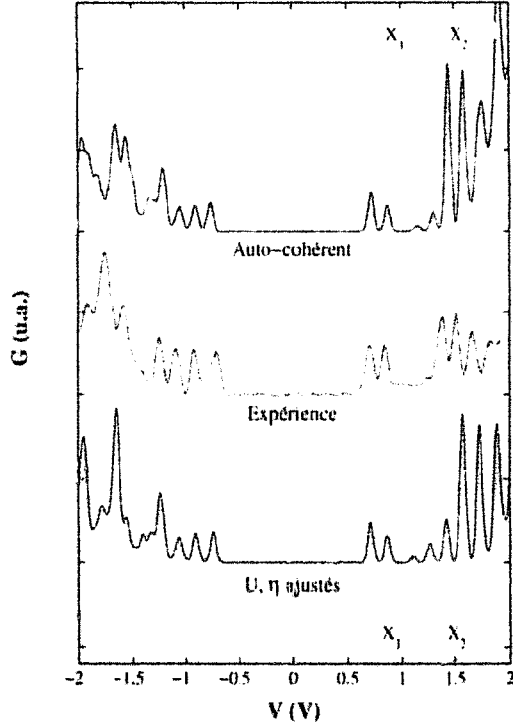


FIG. 6.5: Comparaison entre le spectre de conductance expérimental mesuré par U. Banin *et al.* [5] sur un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 4.4$ nm et les spectres de conductance calculés avec le modèle capacitif (en ajustant $\eta = 0.9$ et $U = 140$ meV) et le modèle auto-cohérent (pour la géométrie représentée dans l'insert de la figure 6.6a).

V est globalement bien reproduite sur la figure 6.6a. Le spectre auto-cohérent est légèrement dilaté par rapport au spectre expérimental pour $V > 0$. Les électrons (resp. les trous) transitent les premiers dans l'îlot à polarisation positive (resp. négative). Les tensions de seuil pour le transport combiné électrons-trous sont $V_+^{eh} = 1.57$ V et $V_-^{eh} = -1.21$ V pour le modèle capacitif ($n_0 = 4$ et $p_0 = 4$); et $V_+^{eh} = 1.43$ V, $V_-^{eh} = -1.19$ V pour le modèle auto-cohérent ($n_0 = 3$ et $p_0 = 4$). L'interprétation des caractéristiques $I(V)$ est la suivante. À polarisation positive, les deux premiers pics correspondent toujours à l'addition d'électrons au LUMO ($1S_e$), tandis que les deux suivants sont les pics d'excitation X_1 et X_2 associés au niveau $1P_e$. Ces deux pics d'excitation sont moins visibles sur le spectre de conductance expérimental que pour le nanocristal de diamètre $d = 6.4$ nm, ce qui est cohérent avec une augmentation du rapport Γ_2/Γ_1 . Les quatre pics suivants correspondent à l'addition d'électrons¹⁴ au niveau $1P_e$ et à l'injection de trous dans la bande de valence (les trous commencent à transiter dès le premier des quatre pics pour le calcul auto-cohérent et dès le second pour le modèle capacitif). À polarisation négative, les trois premiers pics correspondent au remplissage du niveau $1V_B$ par les trous; tandis que le quatrième pic coïncide avec l'injection des électrons sur le niveau $1S_e$. Les derniers pics, très intenses, sont dominés par l'injection des électrons sur le niveau $1P_e$. Par conséquent, l'écart entre le quatrième et le cinquième pic n'est pas proportionnel à la séparation Δ_{VB} entre les niveaux $1V_B$ et $2V_B$. Comme précédemment, nous surestimons l'intensité du courant à polarisation positive élevée; nous obtenons à nouveau un meilleur accord avec l'intensité expérimentale en divisant Γ_1^e par quatre, sans doute parce que la

¹⁴Avec, comme d'habitude, une (faible) contribution des pics d'excitation associés à l'état $1D_e$ à polarisation positive élevée.

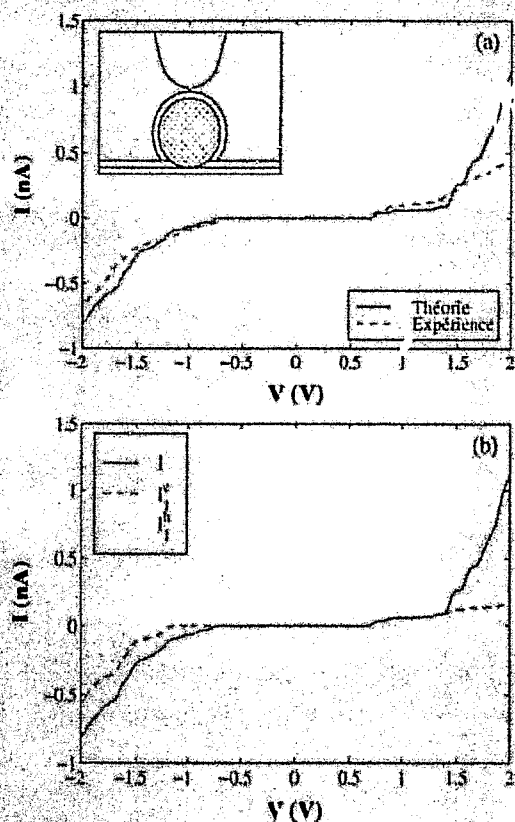


FIG. 6.6: (a) Caractéristique $I(V)$ d'un nanocristal d'InAs de diamètre $d = 4.4$ nm calculée avec le modèle auto-cohérent pour la géométrie représentée dans l'insert [$d_c = 10$ Å ($\varepsilon = 7.5$), $d_s = 5$ Å, $e = 5$ Å, $r_t = 2.5$ nm et $d_t = 5$ Å]. La caractéristique $I(V)$ calculée à température nulle a été convoluée avec une gaussienne de paramètre $\sigma = 25$ mV. Elle est comparée au spectre expérimental mesuré par U. Banin *et al.* [5] (b) Courant total I , courants d'électrons I_e^0 et de trous I_h^0 calculés au travers de la jonction J1.

trous sont localisés près de la pointe STM.

Conclusions

Les spectres calculés en perturbations ou avec le modèle auto-cohérent confirment l'interprétation des caractéristiques $I(V)$ proposée au chapitre 4 en utilisant le modèle capacitif. Les principaux éléments de cette interprétation sont les suivants :

- La largeur de la zone sans courant dans la caractéristique $I(V)$ est proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules du nanocristal $E_g^{qp} = E_g^0 + 2\Sigma$. Les électrons (resp. les trous) transitent les premiers dans l'îlot à polarisation positive (resp. négative).
- A polarisation positive, la séparation entre les deux premiers pics et les six suivants est proportionnelle à l'écart $\Delta_{CB} = \varepsilon(1P_e) - \varepsilon(1S_e)$ entre le LUMO $1S_e$ (deux fois dégénéré) et le niveau suivant $1P_e$, six fois dégénéré.
- Les électrons et les trous transitent tous les deux dans l'îlot à polarisation positive ou négative suffisamment élevée. Ceci empêche la mesure de l'écart $\Delta_{VB} = \varepsilon(1V_B) - \varepsilon(2V_B)$ entre le HOMO $1V_B$ et le niveau suivant $2V_B$.

Les deux premières conclusions confirment l'interprétation déjà donnée par U. Banin *et al.* [5] de leurs expériences, tandis que la dernière est un des apports de ce travail.

Le modèle auto-cohérent améliore sensiblement la qualité des caractéristiques $I(V)$ calculées sans toutefois remettre en question les résultats du modèle en perturbations et

du modèle capacitif. Ce dernier constitue donc une base raisonnable pour l'interprétation des spectres de conductance, en ajustant C_1 et C_2 (ou U et η) sur les caractéristiques $I(V)$ expérimentales, ou en les calculant dans une configuration pointe-îlot-substrat réaliste (cf. chapitre 5 paragraphe 5.4.1). Il est éventuellement possible d'aller légèrement au-delà du modèle capacitif en introduisant une self-énergie $\Sigma \neq U/2$. Les corrections liées à l'auto-cohérence seront cependant d'autant plus importantes que les nanocristaux seront gros, car la localisation des porteurs dans le potentiel $V_1(\mathbf{r})$ coûtera moins d'énergie de confinement (Hamiltonien H_0) et d'énergie d'interaction (Hamiltonien H_2). Le calcul auto-cohérent apporte d'ailleurs des informations très intéressantes sur la localisation des électrons et des trous dans le nanocristal qui permettraient peut-être une analyse plus détaillée des couplages tunnel au travers des jonctions J1 et J2.

Les caractéristiques $I(V)$ auto-cohérentes restent légèrement plus larges que les caractéristiques $I(V)$ expérimentales, au moins à polarisation positive. Il est possible que notre modèle de liaisons fortes surestime légèrement les énergies de confinement dans les nanocristaux d'InAs, sans que cela ne remette en question notre interprétation des spectres de conductance. Il existe par ailleurs de très larges incertitudes sur la taille et la forme de ces nanocristaux, ou sur la nature de la surface du substrat, qui rendent délicate une analyse quantitative plus poussée. Les propriétés diélectriques des nanocristaux et de leur environnement mériteraient cependant une réflexion plus approfondie : Quelle est l'importance des effets dynamiques (contribution ionique à la constante diélectrique) ? Comment se comportent réellement les couches d'hexanedithiol et de trioctylphosphine sous le champ électrique ?.. La réponse à ces questions permettrait peut-être de mieux comprendre pourquoi nous avons du faire des hypothèses assez strictes sur la géométrie de la structure double jonction tunnel. Elles sont cependant encore aujourd'hui bien difficiles à résoudre...

6.2.2 Cas des nanocristaux de CdSe

Au chapitre 4, nous avons calculé le spectre d'excitation d'un nanocristal de CdSe de diamètre $d = 4.7$ nm avec le modèle capacitif, dans la limite $\eta \rightarrow 1$ (paragraphe 4.5). Toutefois, l'écart calculé entre les pics de conductance restait supérieur à l'écart mesuré par E. Bakkers *et al.* [7,8]. Nous avons alors formulé trois hypothèses pour expliquer ce désaccord, que nous rappelons brièvement ici :

- i) Le modèle de liaisons fortes utilisé surestime les énergies de confinement dans les nanocristaux de CdSe.
- ii) Le champ électrique sous la pointe STM modifie profondément la structure électronique des nanocristaux.
- iii) Les nanocristaux de CdSe sont plus gros que prévu.

Nous avons testé l'hypothèse ii) en effectuant un calcul auto-cohérent sur un nanocristal de CdSe de diamètre $d = 4.7$ nm. Toutefois, les résultats préliminaires démontrent que cette hypothèse ne peut expliquer le désaccord entre la théorie et l'expérience. De fait, η est nécessairement inférieur à 1 pour une configuration pointe-îlot-substrat réaliste. Nous avons déjà partiellement discuté les hypothèses i) et iii) au chapitre 4. Le modèle de

liaisons fortes donne des résultats sensiblement équivalents aux pseudopotentiels semi-empiriques de Wang et Zunger [9]. En outre, la bande interdite et l'écart calculé entre les niveaux $1S_e$ et $1P_e$ semblent en assez bon accord avec les valeurs déduites des expériences de spectroscopie tunnel de B. Alpers *et al.* [10], que nous n'avons pas discutées dans ce travail (les spectres d'addition mesurés par B. Alpers *et al.* sur des nanocristaux de CdSe étant qualitativement équivalents, quoique moins riches, à ceux mesurés par U. Banin *et al.* sur des nanocristaux d'InAs). Toutefois, nous ne pouvons exclure un effet des ligands (TOPO) sur la structure électronique des nanocristaux de CdSe ou des effets propres à la wurtzite (apparition d'un moment dipolaire permanent dans le nanocristal). Des études complémentaires, théoriques ou expérimentales, sont donc encore nécessaires pour comprendre les causes du désaccord théorie/expérience dans les nanocristaux de CdSe.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons calculé la caractéristique $I(V)$ des nanocristaux avec un modèle auto-cohérent (Schrödinger-Poisson). Dans le cas des nanocristaux d'InAs, ces calculs confirment l'interprétation des expériences de U. Banin *et al.* [5] proposée au chapitre 4. Ils démontrent en outre que le modèle capacitif ou le modèle en perturbations constituent une base raisonnable pour l'analyse de ces expériences. Toutefois, la largeur des spectres auto-cohérents reste encore légèrement supérieure à celle des spectres expérimentaux, sans que cela ne remette en cause notre interprétation. Dans le cas des nanocristaux de CdSe, nous n'avons pas pu résoudre le désaccord théorie/expérience apparu au chapitre 4. Des calculs ou des expériences supplémentaires sont donc nécessaires.

Bibliographie

- [1] A. Kumar, S. E. Laux et F. Stern, Phys. Rev. B **42**, 5166 (1990).
- [2] P. L. McEuen, E. B. Foxman, J. Kinaret, U. Meirav, M. A. Kastner, N. S. Wingreen et S. J. Wind, Phys. Rev. B **45**, 11419 (1992).
- [3] M. Stopa, Phys. Rev. B **48**, 18340 (1993).
- [4] D. Jovanovic et J. P. Leburton, Phys. Rev. B **49**, 7474 (1994) ; A. Thean et J.P Leburton, J. Appl. Phys. **89**, 2808 (2001).
- [5] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz et O. Millo, Nature **400**, 542 (1999).
- [6] H. Mathieu, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques* (Masson, Paris, 1998).
- [7] E. P. A. M. Bakkers, *Charge Transfer between Semiconductor Nanocrystals and a Metal* (Thèse de l'Université des Sciences d'Utrecht, Pays-Bas, 2000).
- [8] E. P. A. M. Bakkers et D. Vanmaekelbergh, Phys. Rev. B **62**, R7743 (2000).
- [9] L.-W. Wang et A. Zunger, Phys. Rev. B **53**, 9579 (1996) ; J. Phys. Chem. **102**, 6449 (1998).
- [10] B. Alpersen, I. Rubinstein, G. Hodes, D. Porath et O. Millo, Appl. Phys. Lett. **75**, 1751 (1999).

Conclusion

En 1999, U. Banin *et al.* [1] ont réalisé la première expérience de spectroscopie tunnel convaincante sur des nanocristaux de semiconducteurs (InAs) obtenus par synthèse colloïdale. Les spectres de conductance mesurés avec une pointe STM contiennent de nombreux pics liés d'une part au confinement quantique et d'autre part aux effets à un électron. Ces expériences ont depuis été reproduites sur d'autres matériaux (CdSe [2, 3], systèmes « *core/shell* » InAs/ZnSe [4],...). Elles permettent de caractériser la structure électronique des nanocristaux et leurs propriétés de transport, et d'étudier leur potentiel pour la réalisation de dispositifs à un électron. Toutefois, l'interprétation de ces expériences, toutes récentes, reste délicate et controversée. Nous nous étions donc donné pour objectif d'affiner cette interprétation et de proposer des repères pour les expériences de spectroscopie futures.

A cet effet, nous nous sommes appuyés sur une méthode de liaisons fortes semi-empirique pour décrire la structure électronique des nanocristaux. Nous avons consenti un effort important pour améliorer la qualité des modèles de liaisons fortes (paramétrage...) et les appliquer à des nanocristaux de grands diamètres (méthode du spectre replié...). Nous avons validé notre approche en comparant nos résultats à ceux obtenus avec d'autres méthodes semi-empiriques ou *ab-initio* existantes. La finesse de notre interprétation des spectres de conductance expérimentaux constitue également un test de la validité de ces modèles de liaisons fortes semi-empiriques dans les nanostructures.

Nous avons par ailleurs étudié en détail les propriétés électrostatiques des nanocristaux. Le modèle capacitif, dans lequel chaque jonction tunnel est caractérisée par sa capacité géométrique, est couramment utilisé dans les nanostructures métalliques. Nous avons vérifié la validité de ce modèle en calculant l'énergie électrostatique des nanocristaux dans une configuration pointe-îlot-substrat réaliste, d'abord en perturbations, puis avec un modèle auto-cohérent. Ce calcul auto-cohérent est le premier réalisé dans ce type de nanostructures avec une méthode qui va au-delà de la masse effective. Nous avons montré que le modèle capacitif restait relativement précis dans les nanocristaux de semiconducteurs moyennant une définition appropriée des capacités. Nous avons également discuté l'ordre de grandeur des corrections au modèle capacitif et celui de l'énergie d'addition U des nanocristaux, pour servir de base à l'interprétation des expériences de spectroscopie tunnel.

En outre, nous avons discuté les propriétés générales des spectres de conductance. Nous avons notamment examiné l'interprétation de la zone sans courant dans la caractéristique $I(V)$. Celle-ci est proportionnelle à la bande interdite de quasiparticules du nanocristal si la structure double jonction tunnel est suffisamment asymétrique. Dans le cas contraire,

la même particule (électron ou trou) transite des deux côtés de la zone sans courant, ce qui permet toutefois la mesure du paramètre η (part du potentiel V qui chute au travers de la jonction J2). Nous avons également montré que les électrons et les trous pouvaient transiter tous les deux dans les nanocristaux à polarisation positive ou négative suffisamment élevée : le transport d'électrons ou de trous seuls n'est garanti que si $e|V|$ est inférieur à la bande interdite HOMO-LUMO E_g^0 des nanocristaux. Nos conclusions permettent une analyse approfondie des résultats expérimentaux et devraient aider à optimiser les conditions de spectroscopie.

A l'aide de ces outils, nous avons affiné l'interprétation des spectres de conductance mesurés par U. Banin *et al.* [1] sur des nanocristaux d'InAs. Nous avons démontré que le transport combiné électrons-trous modifiait profondément l'allure des caractéristiques $I(V)$ à polarisation négative, et empêchait la mesure de l'écart Δ_{VB} entre les deux premiers niveaux de bandes de valence. Notre calcul constitue la première interprétation complète des expériences de U. Banin *et al.*, et prouve la qualité de notre description de la structure électronique des nanocristaux d'InAs.

Il reste encore du travail à faire... Nous surestimons notamment l'écart entre les pics de conductance mesurés par E. Bakkers *et al.* [3] dans les nanocristaux de CdSe. Pour le moment, nous n'avons pas réussi à formuler de conclusions définitives quant à l'origine de ce désaccord. Des études complémentaires (théoriques et peut-être expérimentales) sont donc nécessaires pour élucider complètement cette question.

Enfin, il nous faut insister sur le fait que les résultats démontrés dans ce travail dépassent largement le cadre de la spectroscopie tunnel. Les modèles et les méthodes de calcul utilisés peuvent être étendus sans difficultés à des systèmes plus complexes, tels que le transistor à un électron ou les composants « moléculaires » dans lesquels l'îlot est remplacé par une unique molécule. Ces calculs permettraient d'optimiser le fonctionnement et la géométrie de ces dispositifs pour des applications à température ambiante. Le modèle pourrait également être élargi aux réseaux de boîtes quantiques et à l'électronique de spin, avec de possibles applications dans le domaine de l'« ordinateur quantique ».

Bibliographie

- [1] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz et O. Millo, *Nature* **400**, 542 (1999).
- [2] B. Alpers, I. Rubinstein, G. Hodes, D. Porath et O. Millo, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1751 (1999).
- [3] E. P. A. M. Bakkers et D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. B* **62**, R7743 (2000).
- [4] O. Millo, D. Katz, Y. W. Cao et U. Banin, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5751 (2001).

Annexe A

Compléments sur la structure double jonction tunnel

Dans cette annexe, nous discutons l'effet des transferts de charge et des charges parasites sur la structure double jonction tunnel. Supposons par exemple que les travaux de sortie Φ_1 et Φ_2 des électrodes E1 et E2 soient différents. A polarisation nulle, des charges sont transférées dans le système de sorte qu'il apparaisse entre les électrodes E1 et E2 une différence de potentiel électrostatique :

$$V_0 = (\Phi_2 - \Phi_1)/e \quad (\text{A.1})$$

Cette différence de potentiel électrostatique aligne le niveau de Fermi de l'électrode E1 avec celui de l'électrode de référence E2 ($\varepsilon_{f1} \doteq \varepsilon_{f2} = \varepsilon_f$ si $V = 0$). A polarisation V quelconque, il faut distinguer la différence de potentiel électrochimique $eV = \varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}$ entre les électrodes de la différence de potentiel électrostatique $V_e = V + V_0$. Le potentiel électrostatique dans l'îlot portant la charge $Q = -qe$ s'écrit :

$$V_i(q) = \frac{-qe}{C_1 + C_2} + \frac{C_1}{C_1 + C_2}(V + V_0) + V_s \quad (\text{A.2})$$

V_s rend compte des effets dans l'îlot des dipôles permanents formés aux interfaces entre les différents matériaux et des charges parasites piégées dans les isolants par exemple. Les expressions 1.4, 1.10 et 1.11 du chapitre 1 pour l'énergie totale et les énergies de transition restent valables si nous remplaçons les niveaux ε_i^e et ε_i^h par :

$$\varepsilon_i^{e'} = \varepsilon_i^e - \eta e V_0 - e V_s \quad (\text{A.3})$$

$$\varepsilon_i^{h'} = \varepsilon_i^h - \eta e V_0 - e V_s \quad (\text{A.4})$$

L'effet des transferts de charge et des charges parasites se limite donc à un décalage des niveaux de l'îlot par rapport au niveau de Fermi ε_f des électrodes (comme l'effet de la grille d'un transistor à un électron - voir chapitre 1 paragraphe 1.4). En pratique, cela signifie qu'il est impossible de positionner ε_f à partir de considérations simples sur les affinités électroniques ou travaux de sortie des différents matériaux. Néanmoins, V_0 et V_s doivent être pris en compte pour discuter les effets du potentiel sur les fonctions d'onde de l'îlot (chapitre 6) ou les hauteurs de barrière tunnel (calcul des couplages tunnel Γ).

Annexe B

Paramètres de liaisons fortes

Dans cette annexe, nous décrivons les notations employées pour les paramètres de liaisons fortes, puis nous donnons les paramètres calculés avec la méthode du chapitre 3 (paragraphe 3.1.2) pour le silicium [1], le germanium [2], pour InAs et pour CdSe.

B.1 Notations

$\mathcal{H}$ désigne l'Hamiltonien sans couplage spin-orbite. Nous présentons les notations utilisées pour les modèles sp^3 orthogonaux à trois centres (silicium, germanium, InAs) et à deux centres (CdSe) avant d'introduire la description du couplage spin-orbite.

Modèles sp^3 orthogonaux à trois centres

Les notations employées sont très proches de celles de Slater et Koster [3]. Dans le silicium et le germanium (structure diamant), le paramètre $E_{sx}(111) = \langle s | \mathcal{H} | p_x \rangle$ désigne par exemple l'élément de matrice entre l'orbitale s d'un atome situé à l'origine et l'orbitale p_x d'un atome situé en $\mathbf{R} = a(111)/4$ (premier voisin), où a est le paramètre de maille du matériau. Les éléments de matrice équivalents se déduisent les uns des autres par symétrie. Dans InAs (structure blende), les premiers voisins sont de nature chimique différente, tandis que les seconds voisins sont de même nature. Un paramètre aux premiers voisins $E_{\alpha\beta}(111)$ désigne toujours l'élément de matrice entre l'orbitale α d'un atome d'indium et l'orbitale β d'un atome d'arsenic. Le type d'atome est explicitement indiqué pour les paramètres intra-atomiques et pour les paramètres aux seconds voisins (par ex. $E_{sx}^{\text{In}}(220)$, $E_{sx}^{\text{As}}(220)\dots$).

Modèles sp^3 orthogonaux à deux centres

Dans un modèle à deux centres, tous les éléments de matrice entre orbitales s et p peuvent s'exprimer en fonction de quatre intégrales à deux centres $V_{ss}(n_v)$, $V_{s\sigma}(n_v)$ (ou $V_{\sigma s}(n_v)$), $V_{\sigma\sigma}(n_v)$ et $V_{\pi\pi}(n_v)$ qui décrivent les interactions entre orbitales s et/ou orbitales p alignées avec (σ) ou perpendiculaires à (π) l'axe qui relie deux atomes 1 et 2 (Fig. B.1). n_v repère les voisins ($n_v = 1, 2, \dots, n$ pour les premiers, seconds, ..., $n^{\text{ièmes}}$ voisins). Dans CdSe (structure wurtzite), l'atome 1 est toujours un atome de cadmium et l'atome 2 un

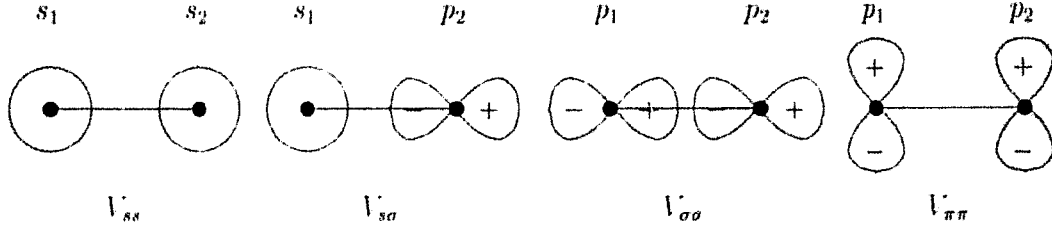


FIG. B.1: Les intégrales à deux centres V_{ss} , $V_{s\sigma}$, $V_{\sigma\sigma}$, $V_{\pi\pi}$ décrivent les interactions entre fonctions s et/ou fonctions p alignées avec (σ) ou perpendiculaires à (π) l'axe qui relie les atomes 1 et 2.

atome de sélénium pour les paramètres aux premiers voisins, tandis que le type d'atome est explicitement indiqué pour les paramètres aux seconds voisins. Par exemple, l'élément de matrice entre l'orbitale s d'un atome de Cd et l'orbitale p_x d'un atome de Se premier voisin s'écrit :

$$\langle s | \mathcal{H} | p_x \rangle = V_{s\sigma}(1) \quad (\text{B.1})$$

$l = \mathbf{x} \cdot \mathbf{u}_{12}$ (cosinus directeur), où $\mathbf{u}_{12}$ est le vecteur unitaire qui pointe de l'atome 1 (Cd) vers l'atome 2 (Se). L'expression des différents éléments de matrice en fonction des intégrales à deux centres¹ est détaillée dans la référence [3].

Couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite est pris en compte entre orbitales d'un *même* atome en utilisant une base sp^3 avec spin. Celle-ci comprend huit orbitales par atome ($\{|s \uparrow\rangle, |s \downarrow\rangle, \dots\}$ où $\uparrow$ et $\downarrow$ sont les états du spin). L'Hamiltonien de couplage spin-orbite s'écrit pour chaque atome :

$$H_i^{\text{SO}} = \frac{\Delta_i}{3} \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (\text{B.2})$$

$\mathbf{L}_i = \hbar \boldsymbol{\lambda}_i$ et $\mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}_i$ sont respectivement les opérateurs moment cinétique et spin sur l'atome i . La constante de couplage spin-orbite Δ_i diffère de celle de l'atome libre [4]. Les éléments de matrice interatomiques entre orbitales de même spin sont identiques à ceux de l'Hamiltonien sans couplage spin-orbite : ils sont nuls entre orbitales de spin différents.

¹La notation de Slater et Koster est légèrement différente : $V_{ss} \equiv V_{ss\sigma}$, $V_{s\sigma} \equiv V_{sp\sigma}$, $V_{\sigma\sigma} \equiv V_{pp\sigma}$, et $V_{\pi\pi} \equiv V_{pp\pi}$.

B.2 Paramètres de liaisons fortes

B.2.1 Paramètres de liaisons fortes du silicium

Paramètres de liaisons fortes pour Si :					
$E_{ss}(000)$	-6.17334	eV	$E_{ss}(111)$	-1.78516	eV
$E_{sx}(000)$	2.39585	eV	$E_{sx}(111)$	0.78088	eV
Δ	0.04500	eV	$E_{tx}(111)$	0.35657	eV
			$E_{ty}(111)$	1.47649	eV
$E_{sa}(220)$	0.23010	eV	$E_{sa}(311)$	-0.06857	eV
$E_{sx}(220)$	-0.21608	eV	$E_{sx}(311)$	0.25209	eV
$E_{sx}(022)$	-0.02496	eV	$E_{sx}(113)$	-0.17098	eV
$E_{tx}(220)$	0.02286	eV	$E_{tx}(311)$	0.13968	eV
$E_{tx}(022)$	-0.24379	eV	$E_{tx}(113)$	-0.04580	eV
$E_{ty}(220)$	-0.05462	eV	$E_{ty}(311)$	-0.03625	eV
$E_{ty}(022)$	-0.12754	eV	$E_{ty}(113)$	0.06921	eV
Paramètres de liaisons fortes pour Si-H :					
E_{H}	0.17538	eV			
V_{ss}	-4.12855	eV	$V_{s\sigma}$	3.72296	eV

TAB. B.1: Paramètres de liaisons fortes pour le silicium (modèle sp^3 orthogonal troisièmes voisins trois centres) et pour Si-H (modèle premiers voisins deux centres). Le silicium cristallise dans la structure diamant de paramètre $a = 5.431 \text{ \AA}$ [5]. Voir chapitre 1 paragraphe 3.2.1.

B.2.2 Paramètres de liaisons fortes du germanium

Paramètres de liaisons fortes pour Ge :				Exp.	TB
$E_{ss}(000)$	-7.16671 eV	$E_{ss}(111)$	-1.39517 eV	Bandes interdites :	
$E_{xx}(000)$	2.03572 eV	$E_{sx}(111)$	1.02034 eV	E_g^L	0.760 0.766 eV
Δ	0.30000 eV	$E_{xx}(111)$	0.42762 eV	E_g^{Γ}	0.900 0.908 eV
		$E_{xy}(111)$	1.36301 eV	E_g^{Δ}	1.030 eV
$E_{ss}(220)$	0.09658 eV	$E_{ss}(311)$	-0.11125 eV	Masses effectives BC (L) :	
$E_{sx}(220)$	-0.13095 eV	$E_{sx}(311)$	0.13246 eV	m_l^*	1.588 1.528 m_0
$E_{sx}(022)$	-0.15080 eV	$E_{sx}(113)$	-0.05651 eV	m_l^*	0.081 0.083 m_0
$E_{xx}(220)$	0.07865 eV	$E_{xx}(311)$	0.08700 eV	Masse effective BC (Γ) :	
$E_{xx}(022)$	-0.30392 eV	$E_{xx}(113)$	-0.06365 eV	m_l^*	0.038 0.040 m_0
$E_{xy}(220)$	-0.07263 eV	$E_{xy}(311)$	-0.07238 eV	Paramètres de Luttinger :	
$E_{xy}(022)$	-0.16933 eV	$E_{xy}(113)$	0.04266 eV	γ_1	13.30 13.25
Paramètres de liaisons fortes pour Ge-H :				γ_2	4.28 4.26
E_{H1}	0.20505 eV			γ_3	5.65 5.67
V_{ss}	-3.61897 eV	V_{ss}	4.08147 eV	TAB. B.2 (b)	

TAB. B.2 (a)

TAB. B.2: (a) Paramètres de liaisons fortes pour le germanium (modèle sp^3 orthogonal troisième voisins trois centres) et pour Ge-H (modèle premiers voisins deux centres). Le germanium cristallise dans la structure diamant de paramètre $a = 5.658 \text{ \AA}$ [5]. Les paramètres du germanium sont ajustés sur la structure de bandes LDA (corrigée du problème de la bande interdite) de la figure B.2 et sur les masses effectives expérimentales de bande de conduction et de bandes de valence (déduites des paramètres de Luttinger) de la table B.2b. Les paramètres de Ge-H sont ajustés sur la structure électronique LDA de la molécule GeH_4 . (b) Comparaison entre les valeurs liaisons fortes (TB) et les valeurs expérimentales (Exp.) [5] des bandes interdites E_g^L (en L), E_g^{Γ} (en Γ) et E_g^{Δ} (le long des axes ΓX), des masses effectives de bande de conduction (BC) et des paramètres de Luttinger du germanium.

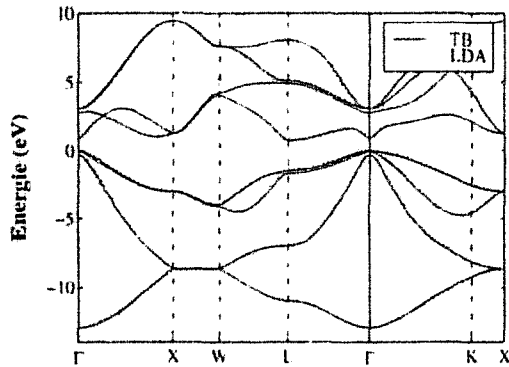


FIG. B.2: Structure de bandes LDA corrigée et liaisons fortes (TB, modèle sp^3 orthogonal troisième voisins trois centres de la table B.2a) du germanium massif. La structure électronique des nanocristaux de germanium est discutée dans la référence [2].

B.2.3 Paramètres de liaisons fortes de InAs

Paramètres de liaisons fortes pour InAs :					
$E_{ss}^{\text{In}}(000)$	-4.03536	eV	$E_{pp}^{\text{In}}(000)$	3.17776	eV
$E_{ss}^{\text{As}}(000)$	-6.61690	eV	$E_{pp}^{\text{As}}(000)$	0.93191	eV
Δ_{In}	0.27000	eV	Δ_{As}	0.38100	eV
$E_{ss}(111)$	-1.51260	eV			
$E_{sx}(111)$	0.99029	eV	$E_{xs}(111)$	-1.46298	eV
$E_{xx}(111)$	0.24632	eV	$E_{xy}(111)$	1.27524	eV
$E_{ss}^{\text{In}}(220)$	-0.04965	eV			
$E_{sx}^{\text{In}}(220)$	0.22357	eV	$E_{sx}^{\text{In}}(022)$	-0.05660	eV
$E_{xx}^{\text{In}}(220)$	0.36088	eV	$E_{xx}^{\text{In}}(022)$	-0.45711	eV
$E_{xy}^{\text{In}}(220)$	0.14806	eV	$E_{xy}^{\text{In}}(022)$	0.02651	eV
$E_{ss}^{\text{As}}(220)$	-0.02037	eV			
$E_{sx}^{\text{As}}(220)$	-0.28406	eV	$E_{sx}^{\text{As}}(022)$	0.01623	eV
$E_{xx}^{\text{As}}(220)$	-0.03888	eV	$E_{xx}^{\text{As}}(022)$	-0.13087	eV
$E_{xy}^{\text{As}}(220)$	-0.08055	eV	$E_{xy}^{\text{As}}(022)$	-0.17846	eV
Paramètres de liaisons fortes pour In-H et As-H :					
E_{H}	0.00000	eV			
V_{ss}	-3.50000	eV	V_{ss}	4.50000	eV

TAB. B.3: Paramètres de liaisons fortes pour InAs (modèle sp^3 orthogonal seconds voisins trois centres), pour In-H et pour As-H (modèle premiers voisins deux centres). InAs cristallise dans la structure blende de paramètre $a = 6.058 \text{ \AA}$ [5]. Voir chapitre 1 paragraphe 3.3.1.

B.2.4 Paramètres de liaisons fortes de CdSe

Paramètres de liaisons fortes pour CdSe :					
E_s^{Cd}	1.70734	eV	E_p^{Cd}	5.39164	eV
E_s^{Se}	-11.39201	eV	E_p^{Se}	0.90756	eV
Δ_{Cd}	0.22700	eV	Δ_{Se}	0.48000	eV
$V_{ss}(1)$	-1.15622	eV			
$V_{s\sigma}(1)$	2.36338	eV	$V_{\sigma s}(1)$	-1.62238	eV
$V_{\sigma\sigma}(1)$	3.25867	eV	$V_{\pi\pi}(1)$	-0.39548	eV
$V_{ss}^{\text{Cd}}(2)$	-0.12948	eV			
$V_{s\sigma}^{\text{Cd}}(2)$	-0.05565	eV			
$V_{\sigma\sigma}^{\text{Cd}}(2)$	0.42834	eV	$V_{\pi\pi}^{\text{Cd}}(2)$	-0.25463	eV
$V_{ss}^{\text{Se}}(2)$	0.02024	eV			
$V_{s\sigma}^{\text{Se}}(2)$	0.10783	eV			
$V_{\sigma\sigma}^{\text{Se}}(2)$	0.21199	eV	$V_{\pi\pi}^{\text{Se}}(2)$	0.02379	eV
Paramètres de liaisons fortes pour Cd-H et Se-H :					
E_{H}	0.00000	eV			
V_{ss}	-3.50000	eV	$V_{s\sigma}$	4.50000	eV

TAB. B.4: Paramètres de liaisons fortes pour CdSe (modèle sp^3 orthogonal seconds voisins deux centres), pour Cd-H et pour Se-H (modèle premiers voisins deux centres). Les voisins sont repérés par leurs numéros (1 = 1^{ers} voisins, 2 = 2^{nds} voisins). CdSe cristallise dans la structure wurtzite de paramètres $a = 4.299$ Å et $c = 7.01$ Å [5]. Voir chapitre 1 paragraphe 3.4.1.

Bibliographie

- [1] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo, Phys. Rev. B **62**, 5109 (2000).
- [2] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo, Appl. Phys. Lett. **77**, 1182 (2000).
- [3] J. C. Slater et G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [4] D. J. Chadi, Phys. Rev. B **16**, 790 (1977).
- [5] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).

Annexe C

La méthode des gradients conjugués

La méthode des gradients conjugués a d'abord été développée pour résoudre les systèmes linéaires de grande dimension (voir chapitre 5) [1-3]. C'est dans ce cadre que nous l'introduirons, avant de l'appliquer à la recherche des valeurs propres et des vecteurs propres d'une matrice quelconque.

C.1 La méthode des gradients conjugués appliquée aux systèmes linéaires

Soit à résoudre le système linéaire suivant dans $\mathbb{R}^n$:

$$Ax = b \quad (\text{C.1})$$

A est une matrice symétrique définie positive, x (solution) et b (second membre) des vecteurs. La méthode des gradients conjugués permet de résoudre le système C.1 sans factoriser la matrice A , opération impossible à réaliser si n est grand. Nous introduisons la fonction $f(x)$ et son gradient $\nabla f(x)$:

$$f(x) = \frac{1}{2}(x|Ax) - (b|x) \text{ et } \nabla f(x) = Ax - b \quad (\text{C.2})$$

$f(x)$ possède un unique minimum x_m solution du système C.1. Nous nous proposons tout d'abord de trouver x_m avec une méthode itérative simple (« descente pas à pas »). Partant d'un point x_0 quelconque, nous minimisons f dans la direction du gradient $g_0 = \nabla f(x_0)$:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_0} f(x_0 - \alpha_0 g_0) = 0 \implies \alpha_0 = \frac{(g_0|g_0)}{(g_0|A|g_0)} \quad (\text{C.3})$$

Nous posons $x_1 = x_0 - \alpha_0 g_0$ et nous répétons l'opération jusqu'à ce que la solution ait convergé :

$$x_k = x_{k-1} - \alpha_k g_k \text{ où } \alpha_k = \frac{(g_k|g_k)}{(g_k|A|g_k)} \text{ et } g_k = Ax_k - b \quad (\text{C.4})$$

La convergence de la descente pas à pas est lente. En effet, x_{k+1} est le minimum de f sur la droite affine $x_{k+1} = x_k - \alpha_k g_k$ mais n'est pas le minimum de f dans le sous-espace affine $\mathcal{K}_{k+1} = x_0 + \text{vec}\{g_0, \dots, g_k\}$ engendré par les $k+1$ premiers gradients. En

$x_2 = x_1 - \alpha_1 g_1 = x_0 - \alpha_0 g_0 - \alpha_1 g_1$ par exemple [4],

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_0} f(x_0 - \alpha_0 g_0 - \alpha_1 g_1) = \alpha_1 \langle g_0 | A | g_1 \rangle \neq 0 \text{ si } \langle g_0 | A | g_1 \rangle \neq 0 \quad (\text{C.5})$$

Dans le cas général, x_{k+1} est le minimum de f dans le sous-espace affine $\mathcal{K}_{k+1} = x_0 + \text{vec}\{d_0, \dots, d_k\}$ engendré par $k+1$ directions de minimisation successives $\{d_0, \dots, d_k\}$ si et seulement si ces directions sont deux à deux *conjuguées* [1-4] :

$$\langle d_i | A | d_j \rangle = 0 \quad \forall i \neq j, 0 \leq i \leq k, 0 \leq j \leq k \quad (\text{C.6})$$

Dans la méthode des gradients conjugués, nous construisons des directions de minimisation d_k vérifiant l'équation C.6 avec la relation de récurrence :

$$d_k = -g_k + \beta_k d_{k-1} \text{ où } \beta_k = \frac{\langle g_k | g_k \rangle}{\langle g_{k-1} | g_{k-1} \rangle} \quad (\text{C.7})$$

Nous partons d'un point x_0 quelconque avec $d_0 = -g_0$, et nous minimisons f dans chaque direction d_k :

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k \text{ et } \frac{\partial}{\partial \alpha_k} f(x_k + \alpha_k d_k) = 0 \implies \alpha_k = \frac{\langle g_k | g_k \rangle}{\langle d_k | A | d_k \rangle} \quad (\text{C.8})$$

Puisque x_{k+1} est le minimum de f dans $\mathcal{K}_{k+1}$, la méthode converge en n itérations au plus, l'espace étant alors épuisé. En pratique, le calcul s'arrête dès qu'un critère de convergence (par ex. $|g_k| = |Ax_k - b| < \varepsilon$) est satisfait. Les produits Ax , très rapides à effectuer si A est creuse¹, sont les seules opérations nécessaires impliquant la matrice A . Des variantes ont été développées pour résoudre des systèmes linéaires quelconques (non symétriques définis positifs) [2, 5]. Les performances de la méthode des gradients conjugués, déjà bien supérieures à celles de la descente pas à pas, peuvent encore être améliorées grâce aux techniques de *préconditionnement*.

C.2 Préconditionnement

Partant d'un point x_k quelconque, la direction à suivre pour rejoindre *directement* le minimum est $\Delta x_k = x_k - x_m = A^{-1} g_k$. Bien sûr, nous ne connaissons pas la matrice A^{-1} (sinon pourquoi faire des gradients conjugués !), mais peut-être pouvons nous calculer une « approximation » $\tilde{A}^{-1}$ (symétrique définie positive) de A^{-1} ? Si tel est le cas, il est possible d'exploiter $\tilde{A}^{-1}$ pour « préconditionner² » les gradients conjugués et accélérer la convergence. L'algorithme de gradients conjugués préconditionnés est le suivant [2] :

¹Si A est creuse, seules les positions et les valeurs des $n_{\text{el}} \ll n^2$ éléments non nuls de A (ou d'un des deux triangles inférieur ou supérieur si A est symétrique) sont stockées. Le produit Ax_k nécessite $\propto n_{\text{el}}$ opérations, et non $\propto n^2$ comme c'est le cas si A n'est pas creuse ou si tous ses éléments sont stockés.

²Introduisons les valeurs propres λ_i et les vecteurs propres a_i de la matrice A ($Aa_i = \lambda_i a_i$, $\lambda_i \leq \dots \leq \lambda_n$). Nous développons l'erreur $\Delta x_k = x_k - x_m$ et le gradient $g_k = Ax_k - b = A\Delta x_k$ dans la base des $\{a_i\}$:

$$\Delta x_k = \sum_i \Delta x_{ki} a_i \text{ et } g_k = \sum_i \Delta x_{ki} \lambda_i a_i$$

```

1 : Choisir un vecteur  $x_0$ 
2 :  $g_0 = Ax_0 - b$ 
3 : pour  $k = 0, 1, \dots$  jusqu'à  $|g_k| < \varepsilon$  faire
4 :    $\tilde{g}_k = \tilde{A}^{-1}g_k$  (préconditionnement)
5 :   si  $k = 0$  alors
6 :      $d_0 = -\tilde{g}_0$ 
7 :   sinon
8 :      $d_k = -\tilde{g}_k + \beta_k d_{k-1}$  où  $\beta_k = \langle \tilde{g}_k | g_k \rangle / \langle \tilde{g}_{k-1} | g_{k-1} \rangle$ 
9 :   fin si
10 :   $\alpha_k = \langle \tilde{g}_k | g_k \rangle / \langle d_k | A | d_k \rangle$ 
11 :   $x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k$ 
12 :   $g_{k+1} = g_k + \alpha_k A d_k$ 
13 : fin pour

```

$\tilde{g}_k = \tilde{A}^{-1}g_k$ est le gradient préconditionné par $\tilde{A}^{-1}$ (ligne 4). Cette opération modifie la relation de conjugaison C.7 (ligne 8) :

$$d_k = -\tilde{g}_k + \beta_k d_{k-1} \text{ où } \beta_k = \frac{\langle \tilde{g}_k | g_k \rangle}{\langle \tilde{g}_{k-1} | g_{k-1} \rangle} \quad (\text{C.9})$$

et la valeur de α_k (ligne 10). Le gradient $g_{k+1} = Ax_{k+1} - b$ est construit (ligne 12) à partir de g_k et du vecteur Ad_k déjà calculé (ligne 10), ce qui permet de faire l'économie d'un produit matriciel (un produit $\tilde{A}^{-1}g_k$ et un produit Ad_k sont nécessaires à chaque itération). Nous avons utilisé deux types de préconditionneurs $\tilde{A}^{-1}$ dans ce travail :

- i) Préconditionneur diagonal (Jacobi) [5] : Si D désigne la diagonale de A , alors $\tilde{A}^{-1} = D^{-1}$. Ce préconditionneur n'est efficace que pour des matrices A diagonalement dominées.
- ii) Décomposition LDL^T incomplète [2, 5] : Toute matrice A symétrique peut se factoriser sous la forme³ :

$$A = LDL^T \quad (\text{C.10})$$

Si l'erreur est uniformément réparti sur les Δx_k , le gradient est dominé par les composantes correspondant aux valeurs propres λ_i les plus grandes, ce qui retarde la convergence des composantes correspondant aux valeurs propres λ_i les plus petites. La vitesse de convergence de l'algorithme de gradients conjugués est majorée par une quantité qui dépend du « nombre de condition » $\kappa = \lambda_n/\lambda_1$ de la matrice A qui doit être aussi proche que possible de 1. Un préconditionneur $\tilde{A}^{-1}$ sera d'autant plus performant que les valeurs propres λ_i (donc le nombre de condition) de $\tilde{A}^{-1}A$ seront proches de 1, car alors la distribution des composantes du gradient préconditionné $\tilde{g}_k = \tilde{A}^{-1}g_k = \tilde{A}^{-1}A\Delta x_k$ sera fidèle à la distribution des composantes de l'erreur Δx_k .

³Si A est symétrique définie positive, elle peut se factoriser sous la forme $A = CC^T$, où $C = L\sqrt{D}$ (décomposition de Cholesky). Nous avons toutefois préféré la décomposition $A = LDL^T$, qui permet d'effectuer plus simplement un certain nombre d'opérations.

où D est une matrice diagonale et L une matrice triangulaire inférieure. Les éléments d_{ii} de D et l_{ij} ($j \leq i$) de L ont pour expression en fonction des éléments a_{ij} de A :

$$d_{ii} = a_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} d_{kk} l_{ik}^2, \quad 1 \leq i \leq n \quad (\text{C.11a})$$

$$l_{ii} = 1 \text{ et } l_{ij} = \frac{1}{d_{jj}} \left(a_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} l_{ik} d_{kk} l_{jk} \right), \quad 1 \leq i \leq n, \quad 1 \leq j < i \quad (\text{C.11b})$$

La décomposition $LDL^\dagger$ permet de trouver la solution du système linéaire $Ax = b$ en résolvant successivement les systèmes triangulaires inférieur $Ly = b$ et supérieur $L^\dagger x = D^{-1}y$. Néanmoins, la décomposition complète est impossible à calculer si n est grand (L n'est en général pas creuse même si A l'est et le temps de calcul croît comme n^3 pour des matrices A sans structure particulière). Nous définissons une⁴ décomposition $LDL^\dagger$ *incomplète* de la matrice A creuse en posant :

$$l_{ij} = 0 \text{ s. } a_{ij} = 0, \quad j < i \quad (\text{C.12})$$

La décomposition incomplète est souvent rapide et le facteur L ainsi obtenu n'occupe pas plus de mémoire que le triangle supérieur ou inférieur de la matrice A . Le gradient préconditionné $\tilde{g}_k$ est calculé en résolvant successivement les systèmes triangulaires $Ly = g_k$ et $L^\dagger \tilde{g}_k = D^{-1}y$.

C.3 Les gradients conjugués appliqués à la recherche des valeurs propres et des vecteurs propres d'une matrice

En toute rigueur, la méthode des gradients conjugués développée au paragraphe précédent n'est valable que pour la fonction C.2. En pratique, elle permet de trouver efficacement un minimum d'une fonction $f(x)$ à peu près quelconque [4]. En effet, toute fonction $f(x)$ admet au voisinage d'un minimum x_m un développement à l'ordre 2 de la forme :

$$f(x) \simeq \frac{1}{2} \langle x - x_m | A | x - x_m \rangle + c \simeq \frac{1}{2} \langle x | A | x \rangle - \langle b | x \rangle + c' \quad (\text{C.13})$$

La matrice hessienne A est symétrique définie positive (ou parfois seulement semi-définie positive⁵).

Soit H la matrice (supposée réelle symétrique pour le moment) d'un Hamiltonien $\mathcal{H}$. Nous cherchons les énergies propres ε_i de H les plus proches d'une valeur σ donnée et les vecteurs propres ψ_i associés. Nous introduisons le quotient de Rayleigh [6] :

$$R(\psi) = \frac{\langle \psi | H^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \text{ où } H' = H - \sigma I \quad (\text{C.14})$$

⁴Il existe de nombreuses façons de définir une décomposition $LDL^\dagger$ incomplète, en fonction des termes l_{ij} abandonnés.

⁵La méthode des gradients conjugués s'applique aussi si A est semi-définie positive.

$R(\psi)$ est homogène ($R(\lambda\psi) = R(\psi)$, $\lambda \neq 0$) et possède une infinité de minima équivalents⁶ tous multiples du vecteur propre normé ψ_1 de H associé à la valeur propre ε_1 la plus proche de σ : le spectre de H a été replié autour de σ sur le spectre de $H'^2 = (H - \sigma I)^2$ (« *folded spectrum method* », méthode du spectre replié). En plaçant σ dans la bande interdite au voisinage des bandes de valence ou de la bande de conduction du semiconducteur, nous pouvons accéder directement aux états ε_1^v ou ε_1^c d'une boîte quantique. Nous minimisons R avec une méthode de gradients conjugués préconditionnés. A l'itération k , le gradient de R au point ψ_{1k} s'écrit :

$$g_k = \nabla R(\psi_{1k}) = 2 \frac{H'^2[\psi_{1k}] - R(\psi_{1k})\psi_{1k}}{\langle \psi_{1k} | \psi_{1k} \rangle} \quad (C.15)$$

Nous utiliserons comme préconditionneur la meilleure approximation possible $\tilde{H}'^{-2}$ de H'^{-2} (voir plus loin). Les directions de minimisation successives d_k sont conjuguées avec la relation C.9. Le minimum $\psi_{1k+1} = \psi_{1k} + \alpha_k d_k$ dans la direction de minimisation d_k se calcule en résolvant l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & \alpha_k^2 \{ \langle d_k | H'^2 | d_k \rangle \langle d_k | \psi_{1k} \rangle - \langle d_k | H'^2 | \psi_{1k} \rangle \langle d_k | d_k \rangle \} + \\ & \alpha_k \{ \langle d_k | H'^2 | d_k \rangle \langle \psi_{1k} | \psi_{1k} \rangle - \langle \psi_{1k} | H'^2 | \psi_{1k} \rangle \langle d_k | d_k \rangle \} + \\ & \{ \langle d_k | H'^2 | \psi_{1k} \rangle \langle \psi_{1k} | \psi_{1k} \rangle - \langle \psi_{1k} | H'^2 | \psi_{1k} \rangle \langle d_k | \psi_{1k} \rangle \} = 0 \end{aligned} \quad (C.16)$$

Nous notons $\varepsilon_{1k} = \langle \psi_{1k} | H | \psi_{1k} \rangle / \langle \psi_{1k} | \psi_{1k} \rangle$ l'approximation de ε_1 à l'itération k et nous imposons le critère de convergence suivant :

$$\frac{\langle \psi_{1k} | (H - \varepsilon_{1k} I)^2 | \psi_{1k} \rangle}{\langle \psi_{1k} | \psi_{1k} \rangle} < \varepsilon^2 \quad (C.17)$$

qui garantit que $|\varepsilon_{1k} - \varepsilon_1| < \varepsilon$. Lorsque nous avons trouvé ε_1 et ψ_1 , nous pouvons chercher ψ_2 dans le sous espace orthogonal à ψ_1 , puis ψ_3 dans le sous espace orthogonal à ψ_1 et ψ_2 , etc... L'algorithme de gradients conjugués pour trouver ψ_i est le suivant :

- 1 : Choisir un vecteur ψ_{i0}
- 2 : Orthogonaliser ψ_{i0} aux $i - 1$ vecteurs ψ_j ($1 \leq j < i$)
- 3 : **pour** $k = 0, 1, \dots$ **jusqu'à** convergence (condition C.17) **faire**
- 4 : Calculer le gradient $g_k = \nabla R(\psi_{ik})$ (équation C.15)
- 5 : Préconditionner le gradient $\tilde{g}_k = \tilde{H}'^{-2} g_k$
- 6 : Orthogonaliser $\tilde{g}_k$ aux $i - 1$ vecteurs ψ_j ($1 \leq j < i$)
- 7 : **si** $k = 0$ **ou** k multiple de $k_{\max}$ **alors**
- 8 : $d_k = -\tilde{g}_k$
- 9 : **sinon**
- 10 : $d_k = -\tilde{g}_k + \beta_k d_{k-1}$ où $\beta_k = \langle \tilde{g}_k | g_k \rangle / \langle \tilde{g}_{k-1} | g_{k-1} \rangle$
- 11 : **fin si**
- 12 : Calculer α_k en résolvant l'équation C.16
- 13 : $\psi_{ik+1} = \psi_{ik} + \alpha_k d_k$
- 14 : **fin pour**
- 15 : Normer $\psi_i = \psi_{ik+1}$

⁶La matrice hessienne $A \propto H'^2 - (\varepsilon_1 - \sigma)^2 I$ du quotient de Rayleigh R est semi-définie positive.

ψ_{ik} et ε_{ik} doivent être substitués à ψ_{1k} et ε_{1k} dans les équations C.15-C.17. ψ_{i0} (ligne 2) et $\tilde{g}_k$ (ligne 6) sont orthogonalisés aux $i - 1$ vecteurs propres ψ_j ($1 \leq j < i$) déjà trouvés de sorte que ψ_{ik} reste lui-même orthogonal à ces vecteurs. Nous utilisons à cet effet un procédé de Gram Schmidt [2] :

$$|x\rangle \longrightarrow |x\rangle - \sum_{j=1}^{i-1} |\psi_j\rangle \langle \psi_j | x \rangle, \quad |x\rangle = |\psi_{i0}\rangle \text{ ou } |\tilde{g}_k\rangle \quad (\text{C.18})$$

La relation de conjugaison C.9 n'étant plus qu'approchée, il est nécessaire de « redémarrer » régulièrement les gradients conjugués en posant $d_k = -\tilde{g}_k$ tous les $k_{\max} \sim 100$ itérations par exemple (ligne 7). Les produits $H'^2 x$ sont calculés en appliquant deux fois $H - \sigma I$ au vecteur x . Une implémentation *ad-hoc* de l'algorithme précédent permet de minimiser le nombre de produits matriciels nécessaires à chaque itération. Le préconditionnement des gradients conjugués est particulièrement difficile car i) le nombre de condition de la matrice H'^2 est généralement élevé (beaucoup plus grand que celui de H) et ii) le calcul de la matrice H'^2 n'est ni nécessaire (cf. remarque précédente) ni même souvent possible. Nous avons utilisé soit un préconditionneur Jacobi en calculant la diagonale de H'^2 , soit une décomposition LDL^T incomplète de la matrice H'^2 en abandonnant les termes suivants :

$$l_{ij} = 0 \text{ si } H_{ij} = 0, j < i \quad (\text{C.19})$$

Seuls les éléments de H'^2 nécessaires pour la décomposition sont alors calculés. Le facteur L obtenu n'occupe pas plus de mémoire que le triangle supérieur ou inférieur de la matrice H . Ce dernier préconditionneur, quoiqu'assez grossier, est relativement efficace lorsque H est un bloc d'un Hamiltonien de liaisons fortes sp^3 préalablement bloc-diagonalisé en utilisant les symétries du problème (jusqu'à 75% d'itérations et 60% de temps⁷ gagné par rapport aux gradients conjugués non préconditionnés). Dans un problème standard (sans bloc-diagonalisation préalable), il est en général moins performant et n'est pas compétitif vis à vis du préconditionneur Jacobi qui a un coût numérique quasiment nul ($\sim 30\%$ d'itérations et $\sim 30\%$ de temps gagné). Si la matrice H est complexe hermitique plutôt que réelle symétrique, l'algorithme précédent s'applique en remplaçant juste les produits $\langle \cdot | \cdot \rangle$ et $\langle \cdot | \cdot \rangle$ dans les équations C.9 et C.16 par leurs parties réelles respectives, et en conservant la définition C.15 du « gradient ».

Pour un Hamiltonien de liaisons fortes sp^3 (problème standard, 5000 atomes et plus) et un préconditionneur Jacobi, ψ_1 converge⁸ en 300 à 500 itérations ($\varepsilon = 10^{-6}$ eV, Eqn. C.17). Les états ψ_i suivants convergent en général plus lentement, notamment à cause des erreurs accumulées lors de l'orthogonalisation aux vecteurs propres *approchés* ψ_j ($j < i$). Aussi utilisons nous en général une variante de l'algorithme précédent lorsque nous cherchons plusieurs (n_r) vecteurs propres ψ_i . Nous effectuons au plus (s'il n'a pas convergé avant) $k_{\max}$ itérations de gradients conjugués (lignes 3-14) sur chaque vecteur ψ_i avant

⁷Le temps de calcul du préconditionneur lui-même n'est pas pris en compte.

⁸La convergence sera d'autant plus rapide que σ sera loin de ε_1 , donc proche du milieu de la bande interdite. Néanmoins, si σ est trop proche du milieu de la bande interdite, les gradients conjugués vont calculer indifféremment des états de bandes de valence et de bande de conduction, ce qui a pour effet immédiat de réduire la vitesse de convergence.

de passer au vecteur suivant. Puis nous construisons et diagonalisons la matrice $n_v \times n_v$ de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ dans la base des n_v vecteurs ψ_i . Ensuite, nous recommençons une nouvelle série de $k_{\max}$ itérations de gradients conjugués sur chaque vecteur, puis une nouvelle diagonalisation, etc... L'étape de diagonalisation permet de recoupler entre eux les différents vecteurs ψ_i et d'éliminer ainsi les erreurs d'orthogonalisation.

Bibliographie

- [1] M. R. Hestenes et E. Stiefel, J. Res. Natl. Bur. Stand. **49**, 409 (1952).
- [2] G. H. Golub et C. F. van Loan, *Matrix Computations* (The Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1996).
- [3] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN, The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [4] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias et J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [5] C. Pommerell, *Solution of Large Unsymmetric Systems of Linear Equations* (Series in Microelectronics, Springer Verlag, Konstanz, 1992).
- [6] L.-W. Wang et A. Zunger, J. Chem. Phys. **100**, 2394 (1994).

Annexe D

Solution des équations maîtresses

Pour résoudre les équations maîtresses (chapitre 4, Eqns. 4.9), nous choisissons un ensemble de N états de charge (n, p) adapté au problème. Les N équations maîtresses correspondantes peuvent se mettre sous forme matricielle :

$$\Omega \Sigma = d\Sigma/dt = 0 \quad (\text{D.1})$$

Ω est la matrice $N \times N$ des fréquences de transition tunnel $\omega_{\pm}^{e,h}(n, p)$ et des taux de recombinaison $R(n, p)$, et Σ le vecteur des N probabilités $\sigma_{n,p}$. La solution de l'équation D.1 est le vecteur propre de la matrice symétrique $A = \Omega^t \Omega$ pour la valeur propre zéro qui vérifie $\sum_{n,p} \sigma_{n,p} = 1$. A peut par exemple être diagonalisée avec une méthode QR standard [1].

Pour limiter le nombre N d'états de charge nécessaires pour assurer la convergence des probabilités $\sigma_{n,p}$, nous pouvons supposer que la recombinaison devient instantanée dès que l'îlot contient simultanément un nombre suffisant d'électrons et de trous. Ceci est justifié par le fait que la recombinaison Auger est en général beaucoup plus rapide que la fréquence des transitions tunnel. Par exemple, nous pouvons décider que la recombinaison est instantanée si l'îlot contient $n > 1$ électrons et plus d'un trou ou $p > 1$ trous et plus d'un électron en effectuant la substitution :

$$\frac{d}{dt} \sigma_{n,1} \rightarrow \frac{d}{dt} \sigma_{n,1} + \omega_+^h(n+1, 1) \sigma_{n+1,1}, \quad n > 1 \quad (\text{D.2a})$$

$$\frac{d}{dt} \sigma_{1,p} \rightarrow \frac{d}{dt} \sigma_{1,p} + \omega_+^e(1, p+1) \sigma_{1,p+1}, \quad p > 1 \quad (\text{D.2b})$$

$$\frac{d}{dt} \sigma_{1,1} \rightarrow \frac{d}{dt} \sigma_{1,1} + \omega_+^h(2, 1) \sigma_{2,1} + \omega_+^e(1, 2) \sigma_{1,2} \quad (\text{D.2c})$$

Nous calculons alors les fréquences de transition tunnel pour les seuls états de charge $\{(n, 0), (n, 1), (0, p), (1, p)\}$ ($n \leq n_{\max}$, $p \leq p_{\max}$), où $n_{\max}$ et $p_{\max}$ sont choisis suffisamment grands pour que les probabilités $\sigma_{n,p}$ aient convergé.

Bibliographie

- [1] G. H. Golub et C. F. van Loan, *Matrix Computations* (The Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1996).

Annexe E

Calcul des tensions de seuil V_+^{eh} et V_-^{eh} et de la position des pics de conductance

Dans cette annexe, nous donnons le détail du calcul des tensions de seuil V_+^{eh} et V_-^{eh} pour le transport combiné électrons-trous (paragraphe E.1) et la position de tous les pics de conductance observables à polarisation positive et négative (paragraphe E.2).

E.1 Calcul des tensions de seuil V_+^{eh} et V_-^{eh}

Nous calculons les tensions de seuil V_+^{eh} et V_-^{eh} dans les hypothèses du paragraphe 4.2.2 du chapitre 4 : les conditions 4.15 et 4.17 sont vérifiées, si bien que les électrons (resp. les trous) transitent les premiers de l'électrode E2 dans l'îlot pour $V > 0$ (resp. $V < 0$). À polarisation positive, les trous finissent par transiter de l'électrode E1 dans l'îlot lorsque celui-ci contient un nombre suffisant d'électrons n_0 , pour $V \geq V_-^{eh}$. De même, à polarisation négative, les électrons transitent dans l'îlot dès que celui-ci contient un nombre suffisant de trous p_0 , pour $V \leq V_+^{eh}$ (voir chapitre 4 Fig. 4.2).

Nous calculons à présent n_0 et V_+^{eh} . Un électron peut transiter dans l'îlot contenant $n - 1$ électrons sur le premier niveau vide ε_n^e dès que $\varepsilon_{f2} \geq \varepsilon_n^e(n - 1, n)$, soit pour $V = V^e(n - 1 \rightarrow n)$:

$$V^e(n - 1 \rightarrow n) = \frac{1}{\eta} (\varepsilon_n^e + (n - 1)U + \Sigma - \varepsilon_f) \quad (E.1)$$

D'autre part, un premier trou peut transiter dans l'îlot contenant n électrons si $\varepsilon_{f1} \leq \varepsilon_1^h(n - 1, n)$, soit si $V \geq V^h(n)$:

$$V^h(n) = -\frac{1}{1 - \eta} (\varepsilon_1^h + nU - \Sigma - \varepsilon_f) \quad (E.2)$$

$V^e(n - 1 \rightarrow n)$ et $V^h(n)$ délimitent des intervalles sur l'axe des polarisations représentés sur la figure E.1. D'une part, l'îlot contient au plus n électrons tant que $V^e(n - 1 \rightarrow n) \leq V < V^e(n \rightarrow n + 1)$. D'autre part, il doit contenir au moins n électrons pour qu'un premier trou τ pénètre tant que $V^h(n) \leq V < V^h(n - 1)$. Nous cherchons donc le plus

Annexe E. Calcul des tensions de seuil V_+^{eh} et V_-^{eh} et de la position des pics de conductance

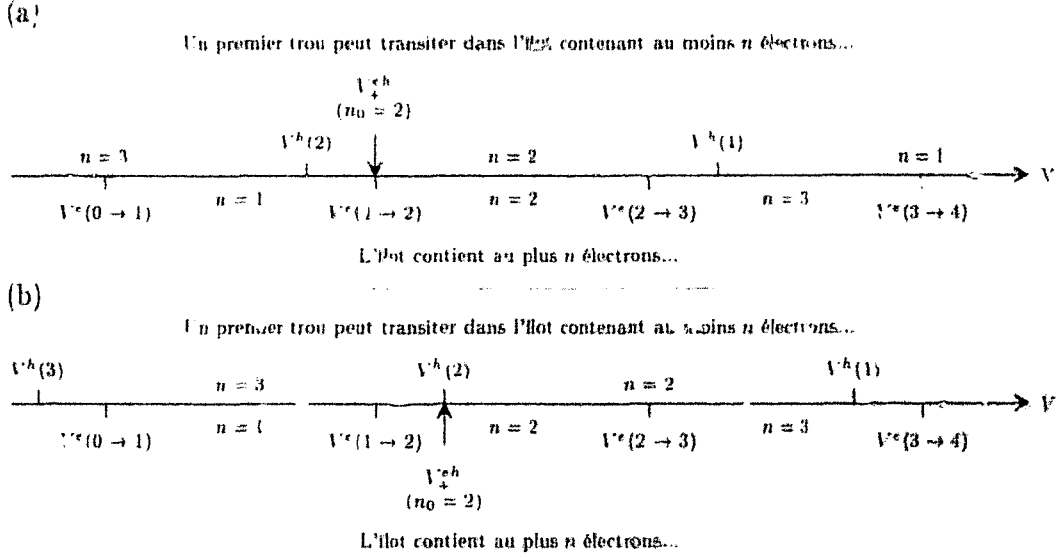


FIG. E.1: $V^e(n-1 \rightarrow n)$ et $V^h(n)$ (Eqns. E.1 et E.2) délimitent des intervalles sur l'axe des polarisations. L'îlot contient au plus n électrons tant que $V^e(n-1 \rightarrow n) \leq V < V^e(n \rightarrow n+1)$, et doit contenir au moins n électrons pour qu'un premier trou y pénètre tant que $V^h(n) \leq V < V^h(n-1)$. Pour calculer V_+^{eh} , nous cherchons donc le plus petit $n = n_0$ tel que les intervalles $[V^e(n-1 \rightarrow n), V^e(n \rightarrow n+1)[$ et $[V^h(n), V^h(n-1)[$ se recouvrent. Les cas (a) et (b) correspondent par exemple à des niveaux de Fermi ε_f différents.

petit $n = n_0$ tel que les intervalles $[V^e(n-1 \rightarrow n), V^e(n \rightarrow n+1)[$ et $[V^h(n), V^h(n-1)[$ se recouvrent, c'est à dire le plus petit $n = n_0$ tel que $V^h(n_0) < V^e(n_0 \rightarrow n_0 + 1)$, i.e. tel que :

$$\eta(\varepsilon_1^h - \Sigma) + (1 - \eta)(\varepsilon_{n_0+1}^e + \Sigma) + n_0 U > \varepsilon_f \quad (\text{E.3})$$

Nous pouvons alors distinguer deux cas, représentés sur les figure E.1a et E.1b. Si $V^h(n_0) \leq V^e(n_0 - 1 \rightarrow n_0)$, alors les trous pénètrent dans l'îlot¹ dès que $V \geq V^e(n_0 - 1 \rightarrow n_0)$ (Fig. E.1a). Si $V^e(n_0 - 1 \rightarrow n_0) \leq V^h(n_0) < V^e(n_0 \rightarrow n_0 + 1)$, alors les trous pénètrent dans l'îlot² seulement lorsque $V \geq V^h(n_0)$ (Fig. E.1b) :

$$V_+^{eh} = \max\{V^h(n_0), V^e(n_0 - 1 \rightarrow n_0)\} \quad (\text{E.4})$$

Un courant significatif de trous ne circule pas nécessairement dès que $V \geq V_+^{eh}$. Si $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$ (voir paragraphe 1.3.1 du chapitre 1), les électrons injectés dans l'îlot par l'électrode E2 quittent très rapidement celui-ci au travers de la jonction J1. La probabilité que l'îlot contienne les n_0 électrons nécessaires pour qu'un trou transite si $V \gtrsim V_+^{eh}$ est donc (presque) nulle. L'injection des trous est alors retardée jusqu'à ce que $V \geq V^h(0)$ (Eqn.

¹Dans ce cas, l'injection du $n_0^{\text{ème}}$ électron pour $V = V^e(n_0 - 1 \rightarrow n_0)$ décale suffisamment les niveaux ε_i^h pour que les trous pénètrent dans l'îlot. La tension de seuil V_+^{eh} coïncide avec $V^e(n_0 - 1 \rightarrow n_0)$.

²Dans ce cas, l'injection du $n_0^{\text{ème}}$ électron pour $V = V^e(n_0 - 1 \rightarrow n_0)$ ne décale pas suffisamment les niveaux ε_i^h pour que les trous pénètrent dans l'îlot : ε_f reste très légèrement supérieur à $\varepsilon_1^h(n_0 - 1, n_0)$. En augmentant un peu la polarisation, les trous transitent avant qu'un $(n_0 + 1)^{\text{ème}}$ électron ne pénètre dans l'îlot.

E.2), lorsque les trous peuvent enfin transiter dans l'îlot vide (voir paragraphe 4.3.1). Des expressions similaires peuvent être établies pour V_-^{eh} et p_0 à polarisation négative.

E.2 Position des pics de conductance

Dans ce paragraphe, nous calculons la position de tous les pics de conductance à polarisation positive et négative à partir des énergies de transition $\varepsilon_i^e(q, q+1)$ et $\varepsilon_i^h(q-1, q)$ (chapitre 4 Eqns. 4.1). Nous distinguerons les pics d'addition des pics d'excitation. Nous supposons que l'îlot est vide à polarisation nulle. Le niveau de Fermi ε_f est donc dans la bande interdite de quasiparticules de l'îlot (Eqn. 4.13).

Polarisation V positive

À polarisation positive, le niveau de Fermi ε_{f2} se rapproche des niveaux de bande de conduction ε_i^e , tandis que le niveau de Fermi ε_{f1} se rapproche des niveaux de bandes de valence ε_i^h . Les électrons (resp. les trous) sont donc injectés dans l'îlot par l'électrode E2 (resp. l'électrode E1). Un électron peut transiter sur le niveau ε_i^e dans l'îlot portant la charge q dès que $\varepsilon_{f2} \geq \varepsilon_i^e(q, q+1)$, soit pour :

$$eV = \frac{1}{\eta}(\varepsilon_i^e + qU + \Sigma - \varepsilon_f) \quad (\text{E.5})$$

Un trou peut transiter sur le niveau ε_i^h dans l'îlot portant la charge q dès que $\varepsilon_{f1} \leq \varepsilon_i^h(q-1, q)$, soit pour :

$$eV = -\frac{1}{1-\eta}(\varepsilon_i^h + qU - \Sigma - \varepsilon_f) \quad (\text{E.6})$$

Un pic de conductance n'apparaît à la polarisation E.5 ou E.6 que si l'état de charge initial q est accessible³. Un état de charge $q = n > 0$ donné est accessible dès qu'il est possible de remplir les n premiers niveaux ε_i^e avec un électron ($\varepsilon_{f2} \geq \varepsilon_n^e(n-1, n)$), soit dès que :

$$eV \geq \frac{1}{\eta}(\varepsilon_n^e + (n-1)U + \Sigma - \varepsilon_f) \quad (\text{E.7})$$

De même, un état de charge $q = -p < 0$ donné est accessible dès qu'il est possible de remplir les p premiers niveaux ε_i^h avec un trou ($\varepsilon_{f1} \leq \varepsilon_p^h(-p, -p+1)$), soit dès que :

$$eV \geq -\frac{1}{1-\eta}(\varepsilon_p^h - (p-1)U - \Sigma - \varepsilon_f) \quad (\text{E.8})$$

Un pic de conductance n'apparaît donc à la polarisation E.5 ou E.6 que si celle-ci est strictement supérieure à la polarisation E.7 (pour $q = n > 0$) ou à la polarisation E.8 (pour $q = -p < 0$). Les polarisations E.7 et E.8 forment un sous ensemble de E.5 et E.6. Les pics de conductance aux polarisations E.7 et E.8 sont des pics d'addition qui correspondent à une transition vers un nouvel état de charge q qui n'était pas encore accessible à l'îlot. Les

³Cette discussion généralise celle du paragraphe E.1 sur la tension de seuil V_+^{eh} pour le transport combiné électrons-trous.

autres pics de conductance sont des pics d'excitation, qui correspondent à une transition vers un état de charge q qui est déjà accessible à l'îlot. Si les électrons pénètrent les premiers dans l'îlot par exemple, nous n'observerons que les pics d'addition et d'excitation des électrons tant que $V < V_+^{eh}$ (Eqs. E.5 et E.7). L'amplitude relative des pics d'addition et des pics d'excitation dépend du rapport Γ_1/Γ_2 . Si $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$ (spectre d'addition - voir chapitre 1 paragraphe 1.3.2), les électrons s'accumulent dans l'îlot et remplissent les niveaux ε_i^e successifs. Seuls les pics d'addition aux polarisations E.7 sont visibles, les pics d'excitation étant faibles voir inexistants. Si $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$ (spectre d'excitation - voir chapitre 1 paragraphe 1.3.2), l'îlot est vide chaque fois qu'un électron transite depuis l'électrode E2. Nous n'observerons alors que le premier pic d'addition ($n = 1$ dans l'équation E.7 ou de façon équivalente $q = 0$ et $i = 1$ dans l'équation E.5), et tous les pics d'excitation associés ($q = 0$ et $i > 1$ dans l'équation E.5). Dans les cas intermédiaires ($\Gamma_1 \sim \Gamma_2$), nous pourrions observer des pics d'addition et des pics d'excitation d'amplitudes équivalentes (voir chapitre 4 paragraphe 4.4.2). Pour $V > V_+^{eh}$, le spectre de conductance contiendra à la fois des pics d'électrons et de trous (Eqs. E.5-E.6) (voir chapitre 4 paragraphe 4.3).

Polarisation V négative

A polarisation négative, le niveau de Fermi ε_{f_2} se rapproche des niveaux de bandes de valence ε_i^h , tandis que le niveau de Fermi ε_{f_1} se rapproche des niveaux de bande de conduction ε_i^e . Les électrons (resp les trous) sont donc injectés dans l'îlot par l'électrode E1 (resp. l'électrode E2). Un trou peut transiter sur le niveau ε_i^h dans l'îlot portant la charge q dès que $\varepsilon_{f_2} \leq \varepsilon_i^h(q - 1, q)$, soit pour :

$$eV \geq \frac{1}{\eta}(\varepsilon_i^h + qU - \Sigma - \varepsilon_f) \quad (E.9)$$

Un électron peut transiter sur le niveau ε_i^e dans l'îlot portant la charge q dès que $\varepsilon_{f_1} \leq \varepsilon_i^e(q, q + 1)$, soit pour :

$$eV \leq -\frac{1}{1-\eta}(\varepsilon_i^e + qU + \Sigma - \varepsilon_f) \quad (E.10)$$

Comme précédemment, un pic de conductance n'apparaît à la polarisation E.9 ou E.10 que si l'état de charge initial q est accessible. Un état de charge $q = n > 0$ donné est accessible dès que :

$$eV \leq -\frac{1}{1-\eta}(\varepsilon_n^e + (n-1)U + \Sigma - \varepsilon_f) \quad (E.11)$$

tandis qu'un état de charge $q = -p < 0$ donné est accessible dès que :

$$eV \geq \frac{1}{\eta}(\varepsilon_p^h - (p-1)U - \Sigma - \varepsilon_f) \quad (E.12)$$

Les pics de conductance aux polarisations E.11 et E.12 sont des pics d'addition, les autres sont des pics d'excitation.

Annexe F

Calcul de la matrice et de la constante diélectrique des nanocristaux de semiconducteurs

Dans cette annexe, nous calculons la matrice diélectrique (paragraphe F.1) et la constante diélectrique effective ϵ_{in} (paragraphe F.2) de nanocristaux d'InAs. Nous utilisons à cet effet le modèle de liaisons fortes développé au chapitre 3.

F.1 Calcul de la matrice diélectrique

Nous considérons un nanocristal d'InAs isolé dans le vide dont nous notons $\mathbf{R}_i$ ($i = 1, \dots, N$) la position des N atomes, avec $\mathbf{R}_1 = \mathbf{0}$. Nous soumettons ce nanocristal à un potentiel « nu » $V_b(\mathbf{r})$ caractérisé par ses éléments de matrice V_{bi} sur chaque site (voir chapitre 5 paragraphe 5.1.1). Le nanocristal se polarise et crée un potentiel V_p qui écranterait V_b . Le potentiel écranterait (potentiel total) $V = V_b + V_p$ s'écrit :

$$V = \epsilon^{-1} V_b \quad (\text{F.1})$$

V et V_b désignent les vecteurs des potentiels V_i et V_{bi} , et ϵ est la *matrice diélectrique* du nanocristal. Nous ne nous intéresserons qu'à la contribution électronique à la matrice diélectrique, la contribution ionique étant beaucoup moins sensible au confinement. Nous calculons la contribution électronique dans l'approximation RPA¹, au premier ordre en perturbations [1-4]. Le potentiel total V modifie la densité électronique dans le nanocristal et induit une charge de polarisation δQ_i sur chaque atome, qui se met au premier ordre sous la forme [5,6] :

$$\delta Q = \chi V \quad (\text{F.2})$$

δQ est le vecteur des δQ_i et χ est la matrice de polarisabilité électronique du nanocristal, dont nous donnerons l'expression à la fin de ce paragraphe. Les charges de polarisation δQ_i créent un potentiel V_p :

$$V_p = C^{-1} \delta Q = C^{-1} \chi V = C^{-1} \chi (V_b + V_p) \quad (\text{F.3})$$

¹Abbréviation de l'anglais *Random Phase Approximation*, approximation de la phase aléatoire.

C^{-1} est la matrice inverse des capacités du système. $C_{ij}^{-1}Q_j$ représente le potentiel créé sur l'atome i par une charge Q_j placée sur l'atome j (voir chapitre 5 Eqs. 5.5) :

$$C_{ij}^{-1} = 1/|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|, i \neq j \quad (\text{F.4a})$$

$$C_{ii}^{-1} = U_{at}/e^2 \quad (\text{F.4b})$$

Nous pouvons aisément trouver la solution auto-cohérente de l'équation F.3 :

$$V_p = (I - C^{-1}\chi)^{-1}C^{-1}\chi V_b \quad (\text{F.5})$$

d'où :

$$V = (I - C^{-1}\chi)^{-1}V_b \quad (\text{F.6})$$

I est la matrice identité. Par identification avec l'équation F.1, nous obtenons :

$$\varepsilon = I - C^{-1}\chi \quad (\text{F.7})$$

La matrice de polarisabilité χ se calcule au premier ordre en perturbations à partir des états propres ψ_n^h et ψ_n^e du nanocristal isolé. Nous développons ψ_n^h et ψ_n^e dans la base des orbitales atomiques ϕ_{ia} que nous supposons orthogonales (voir chapitre 3 Equ. 3.3) :

$$\psi_n^h(\mathbf{r}) = \sum_{ia} c_{n,ia}^h \phi_{ia}(\mathbf{r}) \text{ et } \psi_n^e(\mathbf{r}) = \sum_{ia} c_{n,ia}^e \phi_{ia}(\mathbf{r}) \quad (\text{F.8})$$

Pour obtenir χ_{ij} , nous appliquons un potentiel arbitraire δV_j sur l'atome j et nous calculons les nouvelles fonctions d'ondes ψ_n^{hj} au premier ordre en perturbations. Ensuite, nous développons au premier ordre en δV_j la variation δQ_i de la charge portée par l'atome i :

$$\delta Q_i = -e \left(\sum_{n,\alpha} |c_{n,\alpha}^{hj}|^2 - \sum_{n,\alpha} |c_{n,\alpha}^h|^2 \right) \quad (\text{F.9})$$

où la somme sur n porte sur tous les états occupés ψ_n^h ou ψ_n^{hj} et celle sur α sur toutes les orbitales de l'atome i . En écrivant $\chi_{ij} = \delta Q_i / \delta V_j$, il vient finalement² :

$$\chi_{ij} = -4e^2 \sum_{n,m} \sum_{a,\beta} \frac{c_{n,ia}^h c_{m,ia}^e c_{n,j\beta}^h c_{m,j\beta}^e}{\varepsilon_m^e - \varepsilon_n^h} \quad (\text{F.10})$$

La somme sur n porte sur tous les états occupés ψ_n^h , et celle sur m sur tous les états vides ψ_m^e . Le calcul de la matrice des polarisabilités, très long, n'est possible que dans de petits nanocristaux de rayon $R \lesssim 1.5$ nm (environ 750 atomes).

²Cette expression n'est valable que pour des coefficients $c_{n,ia}^h$ et $c_{n,ia}^e$ réels, c'est à dire calculés sans tenir compte du couplage spin-orbite. La dégénérescence de spin est incluse dans le préfacteur de l'équation F.10.

F.2 Calcul de la constante diélectrique

Nous cherchons maintenant à vérifier s'il est possible de modéliser un nanocristal d'InAs par une sphère de rayon R_d et de constante diélectrique effective ϵ_{in} (modèle « classique »). Nous admettons que le « rayon diélectrique » R_d du nanocristal puisse être légèrement supérieur au rayon géométrique $R = d/2$ défini par l'équation 3.9a du chapitre 3, la limite entre le nanocristal et le vide devant sans doute se trouver quelque part entre la dernière couche d'atomes d'In/As et les atomes d'hydrogène. Nous calculerons ce rayon diélectrique au paragraphe suivant. Comme dans le matériau massif, nous écrivons $\epsilon_{in} = \epsilon_{in}^{\infty} + \Delta\epsilon_{ion}$, où ϵ_{in}^{∞} est la contribution électronique à ϵ_{in} , et $\Delta\epsilon_{ion}$ la contribution ionique. Nous supposons que cette dernière, peu sensible au confinement, est identique à celle du matériau massif ($\epsilon_r = 15.15$ et $\epsilon_r^{\infty} = 12.25$ dans InAs soit $\Delta\epsilon_{ion} = 2.90$). Nous estimons ϵ_{in}^{∞} à partir de la matrice diélectrique RPA du nanocristal. Pour cela, nous considérons trois situations test dans lesquelles nous calculons le potentiel écranté avec la matrice diélectrique du nanocristal et avec le modèle classique. Nous ajustons ϵ_{in}^{∞} pour reproduire au mieux avec le modèle classique les quantités calculées avec la matrice diélectrique. Ces trois situations test sont : *i*) nanocristal soumis à un champ électrique uniforme, *ii*) potentiel créé par une impureté localisée au centre du nanocristal et *iii*) potentiel créé par une distribution de charges en $[\sin(kr)/r]^2$. Nous détaillons maintenant chacun de ces trois cas.

Champ électrique uniforme

Nous soumettons le nanocristal à un champ électrique uniforme $E_b = E_{bz}\mathbf{z}$ (parallèle à l'axe z). Dans le modèle classique, le champ électrique écranté $E = E_z\mathbf{z}$, lui aussi uniforme dans le nanocristal, vaut [7] :

$$E_z = \frac{3}{2 + \epsilon_{in}^{\infty}} E_{bz} \quad (F.11)$$

Le potentiel classique $V(z) = -E_z z$ est donc linéaire dans le nanocristal. Nous avons représenté sur la figure F.1a le potentiel écranté $V(z)$ calculé avec la matrice diélectrique RPA dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 1.43$ nm. Chaque croix représente un atome d'indium ou d'arsenic, repéré par sa coordonnée z . $V(z)$ est à peu près linéaire, comme le prévoit le modèle classique. Il est donc possible de définir une constante diélectrique effective ϵ_{in}^{∞} pour ce problème. A cet effet, nous avons calculé le champ électrique RPA moyen $\langle E_z \rangle$ sur les atomes d'indium et d'arsenic et nous avons ajusté ϵ_{in}^{∞} sur $\langle E_z \rangle$ à l'aide de l'équation F.11 (en remplaçant E_z par $\langle E_z \rangle$). La pente de la droite sur la figure F.1a est égale à $-3/(2 + \epsilon_{in}^{\infty})$.

Nous allons maintenant définir le « rayon diélectrique » R_d du nanocristal à partir de son moment dipolaire total P_z . Celui-ci se calcule aisément à partir des charges de polarisation $\delta Q = \chi V$:

$$P_z = \sum_{i=1}^N \delta Q_i z_i \quad (F.12)$$

où z_i est la coordonnée z de l'atome i et δQ_i sa charge de polarisation. Dans le modèle

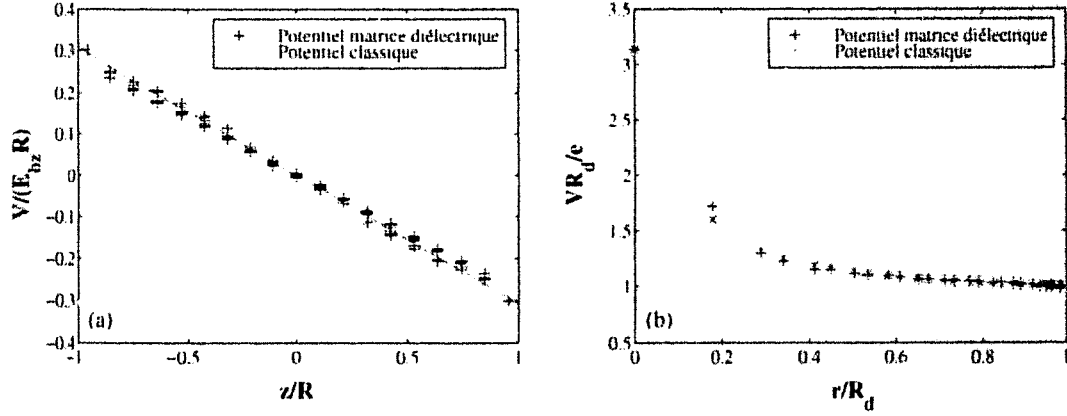


FIG. F.1: (a) Potentiel écrané $V(z)$ calculé avec la matrice diélectrique RPA (+) dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 1.43$ nm soumis à un champ électrique uniforme $\mathbf{E}_b = E_{bz} \mathbf{z}$. $V/(E_{bz} R)$ est représenté en fonction de z/R . La droite représente le potentiel « classique ». Sa pente est égale à $-3/(2 + \epsilon_m^\infty)$ ($\epsilon_m^\infty = 7.72$, voir Eqn. F.11). (b) Potentiel écrané $V(r)$ créé par une impureté localisée au centre d'un nanocristal de rayon $R = 1.43$ nm, calculé avec la matrice diélectrique RPA et avec le modèle classique ($\epsilon_m^\infty = 7.69$). VR_d/e est représenté en fonction de r/R_d (voir Eqn. F.14).

classique, la densité de polarisation $P_z = -3E_z/(4\pi)$ est uniforme dans le nanocristal :

$$\mathcal{P}_z = \frac{4}{3}\pi R_d^3 P_z = -R_d^3 E_z \quad (\text{F.13})$$

d'où une détermination de R_d (en remplaçant E_z par sa valeur moyenne $\langle E_z \rangle$ calculée avec la matrice diélectrique). R_d est supérieur au rayon géométrique R du nanocristal d'environ une unité atomique ($\simeq 0.5$ Å). Comme prévu, l'interface diélectrique entre le nanocristal et le vide se situe donc entre la dernière couche d'In As et les atomes d'hydrogène.

Impureté

Nous plaçons une charge « ponctuelle » $Q = e$ au centre du nanocristal (par exemple une impureté ionisée). Dans le modèle classique, le potentiel écrané créé par cette charge s'écrit [5,8] :

$$V(r) = \frac{e}{\epsilon_m^\infty r} + \frac{e}{R_d} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_m^\infty} \right) \quad \text{si } r = |\mathbf{r}| \leq R_d \quad (\text{F.14a})$$

$$V(r) = \frac{e}{r} \quad \text{si } r \geq R_d \quad (\text{F.14b})$$

Nous pouvons interpréter séparément les deux termes qui constituent l'équation F.14a. L'impureté attire les électrons de valence. Il se forme autour d'elle un pic dans la densité électronique dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre de l'angström et qui porte la charge $Q_p = -e(1 - 1/\epsilon_m^\infty)$. Celle-ci est transférée depuis la surface du nanocristal, laquelle porte la charge $Q_s = -Q_p$. Le premier terme de l'équation F.14a correspond au

potentiel créé par l'impureté écrantée par les électrons de valence, qui se comporte comme une charge $e + Q_p = e/\epsilon_{in}^\infty$. Le second terme correspond au potentiel créé par les charges de polarisation distribuées sur la surface. À l'extérieur du nanocristal, $V(r)$ est le potentiel créé dans le vide par la charge totale $Q = e + Q_s + Q_p = e$ portée le nanocristal (Eqn. F.14b). En liaisons fortes, nous écrivons le potentiel « nu » V_b créé par l'impureté sous la forme 5.5 (chapitre 5), et nous calculons le potentiel écranté $V = \epsilon^{-1}V_b$ avec la matrice diélectrique RPA. Nous ajustons ϵ_{in}^∞ pour reproduire au mieux³ ce potentiel avec sa forme classique, déduite des équations F.14 :

$$V_i = \frac{e}{\epsilon_{in}^\infty R_i} + \frac{e}{R_d} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{in}^\infty} \right) \text{ si } R_i = |\mathbf{R}_i| \leq R_d \quad (i \neq 1) \quad (\text{F.15a})$$

$$V_i = \frac{e}{R_i} \text{ si } R_i \geq R_d \quad (\text{F.15b})$$

Une fois que nous avons obtenu ϵ_{in}^∞ , nous calculons l'énergie de Coulomb intra-atomique écrantée U_{at}' en posant :

$$V_1 = \frac{U_{at}'}{e} + \frac{e}{R_d} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{in}^\infty} \right) \quad (\text{F.16})$$

La figure F.1b représente le potentiel écranté V calculé avec la matrice diélectrique dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 1.43$ nm, et le potentiel classique calculé en ajustant ϵ_{in}^∞ et U_{at}' . L'accord est raisonnable, même si des déviations plus importantes peuvent apparaître au voisinage immédiat de l'impureté. Quel que soit le rayon des nanocristaux, nous trouvons $U_{at}' \sim 2$ eV pour In et $U_{at}' \sim 2.25$ eV pour As.

Distribution de charges en $\sin(kr)/r$

Dans l'approximation de la masse effective, la fonction d'onde du LUMO d'un nanocristal sphérique de rayon R_d entouré par une barrière de potentiel infinie est $\psi(r) \propto \sin(\pi r/R_d)/r$ (voir chapitre 5 paragraphe 5.2) [5,8,9]. Nous allons nous servir de la densité de charges correspondante $\rho(r) = -e|\psi(r)|^2$ pour réaliser une nouvelle estimation de ϵ_{in}^∞ . En liaisons fortes, nous modélisons $\rho(r)$ par une distribution de charges atomiques :

$$Q_i = -A \frac{e}{R_i^2} \sin^2 \left(\pi \frac{R_i}{R_d} \right) \text{ si } R_i = |\mathbf{R}_i| \leq R_d \quad (\text{F.17})$$

avec A tel que $\sum_i Q_i = -e$. Nous calculons le potentiel écranté V créé par la distribution de charges atomiques Q_i et son énergie électrostatique $E_e = (\sum_i Q_i V_i)/2$. Nous ajustons ϵ_{in}^∞ pour que l'énergie électrostatique calculée avec le potentiel classique (chapitre 5 Eqn. 5.15 et note 13) soit égale à l'énergie électrostatique calculée avec le potentiel RPA $V = \epsilon^{-1}C^{-1}Q$.

Les valeurs de ϵ_{in}^∞ obtenues avec chacune des trois méthodes sont reportées sur la figure 5.1 du chapitre 5 et sont discutées dans le paragraphe 5.1.2, auquel nous renvoyons le lecteur.

³I.e. nous minimisons l'écart quadratique entre le potentiel classique et le potentiel calculé avec la matrice diélectrique.

Bibliographie

- [1] J. Lindhard, Dan. Math. Phys. Medd. **28**, 8 (1954).
- [2] D. Pines, Solid State Phys. **1**, 367 (1955).
- [3] H. Ehrenreich et M. H. Cohen, Phys. Rev. **115**, 786 (1959).
- [4] L. Hedin et S. Lundquist, Solid State Phys. **23**, 1 (1969).
- [5] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo et E. Martin, Phys. Rev. B **52**, 11982 (1995).
- [6] C. Delerue, M. Lannoo et G. Allan, Phys. Rev. B **56**, 15306 (1997).
- [7] L. Landau et E. Lifchitz, *Electrodynamique des Milieux Continus* (Mir, Moscou, 1966).
- [8] M. Lannoo, C. Delerue et G. Allan, Phys. Rev. Lett. **74**, 3415 (1995).
- [9] L. E. Brus, J. Chem. Phys. **79**, 5566 (1983) ; J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).

Annexe G

Résolution de l'équation de Poisson avec la méthode des différences finies

Dans cette annexe, nous présentons (paragraphe G.1) la méthode des différences finies qui nous a servi à résoudre l'équation de Poisson dans une configuration pointe-îlot-substrat réaliste [1]. Nous discutons ensuite (paragraphe G.2) son application aux liaisons fortes.

G.1 La méthode des différences finies

G.1.1 Principe

Nous considérons un système qui possède un axe de symétrie cylindrique (axe z). Nous notons (x, y, z) les coordonnées cartésiennes d'un point M et (r, θ, z) ses coordonnées cylindriques, avec $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. La densité de charges $\rho(r, z)$, la constante diélectrique $\varepsilon(r, z)$ et par conséquent le potentiel électrostatique $V(r, z)$ au point M ne dépendent que de r et de z . Dans ces conditions, l'équation de Poisson s'écrit [2] :

$$\nabla[\varepsilon(r, z)\nabla V(r, z)] = -4\pi\rho(r, z) \quad (\text{G.1})$$

En outre, le vecteur champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{M})$ au point M peut se mettre sous la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{M}) = -\nabla V(r, z) = E_r(r, z)\mathbf{u}_r(\mathbf{M}) + E_z(r, z)\mathbf{z} \quad (\text{G.2})$$

$\mathbf{u}_r(\mathbf{M}) = \cos\theta \mathbf{x} + \sin\theta \mathbf{y}$ est le vecteur unitaire associé à la coordonnée r du point M dans le trièdre local du système d'axes cylindrique. Nous cherchons à résoudre l'équation G.1 dans un domaine $0 \leq r \leq r_{\max}$, $z_{\min} \leq z \leq z_{\max}$, avec des conditions aux limites appropriées à la périphérie de ce domaine (voir paragraphe G.1.2). Pour cela, nous allons remplacer les dérivées partielles qui apparaissent dans cette équation par des différences finies calculées sur un maillage rectangulaire non uniforme. Celui-ci est obtenu en découpant l'axe r en n intervalles $[r_i, r_{i+1}]$, avec $r_0 = 0$ et $r_n = r_{\max}$, et l'axe z en m intervalles $[z_j, z_{j+1}]$, avec $z_0 = z_{\min}$ et $z_m = z_{\max}$. Le maillage utilisé pour résoudre l'équation de Poisson dans la configuration pointe-îlot-substrat de la figure 5.8 du chapitre 5 est par exemple représenté sur la figure G.1. Le potentiel électrostatique $V(r, z)$ est caractérisé par sa

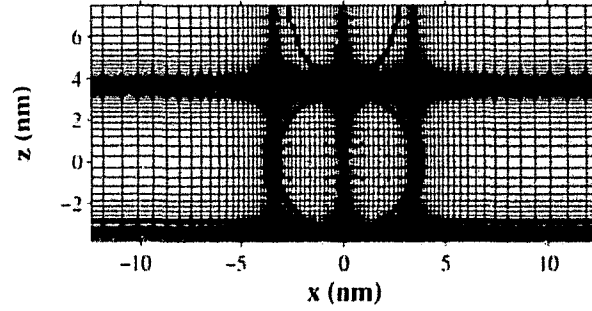


FIG. G.1: Maillage utilisé pour calculer le potentiel électrostatique dans la configuration pointe-fil-substrat de la figure 5.8 du chapitre 5 ($n = 120$, $m = 125$). Il s'agit d'un agrandissement du voisinage du nanocristal, le maillage s'étendant au delà des limites de la figure au dessus, à droite et à gauche. Par souci de lisibilité, une ligne sur deux seulement a été représentée.

valeur $V_{ij} = V(r_i, z_j)$ en chaque « noeud » (r_i, z_j) du maillage. La constante diélectrique $\varepsilon(r, z)$ est définie dans chaque « maille » $[r_i, r_{i+1}] \times [z_j, z_{j+1}]$. Elle est uniforme dans la maille ou prend deux valeurs différentes ε et ε' de part et d'autre d'une des diagonales (voir Fig. G.2). Cette représentation de la constante diélectrique permet une très grande souplesse dans la description des interfaces entre les matériaux. La figure G.3 représente le voisinage d'un noeud (r_i, z_j) du maillage. A chaque noeud est associé un « élément de surface » rectangulaire ABCD qui passe le milieu des segments reliant ce noeud à ses quatre premiers voisins le long des axes r et z . De façon générale (cf. Fig. G.2), cet élément de surface peut être décomposé en huit zones chacune caractérisée par sa constante diélectrique $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_8$ (qui ne sont pas toutes nécessairement différentes). Pour discrétiser l'équation de Poisson, nous appliquons le théorème de Gauss sur le tore engendré par la rotation du rectangle ABCD autour de l'axe z :

$$\nabla[\varepsilon(r, z)\mathbf{E}(\mathbf{M})] = 4\pi\rho(r, z) \text{ (Eqn. G.1)} \implies \iint \varepsilon(r, z)\mathbf{E}(\mathbf{M}) \cdot d\mathbf{S}(\mathbf{M}) = 4\pi Q_{ij} \quad (\text{G.3})$$

L'intégrale porte sur la surface orientée du tore et Q_{ij} est la charge contenue par celui-ci. En supposant que le champ électrique E_z est uniforme sur les segments AB et CD, et que

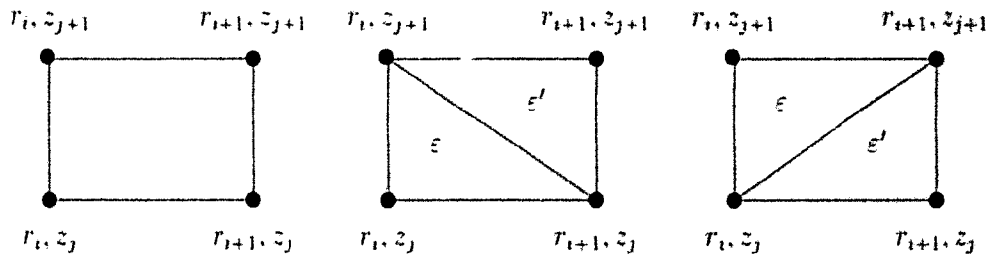


FIG. G.2: La constante diélectrique est uniforme dans chaque maille $[r_i, r_{i+1}] \times [z_j, z_{j+1}]$ ou prend deux valeurs différentes ε et ε' de part et d'autre d'une des diagonales.

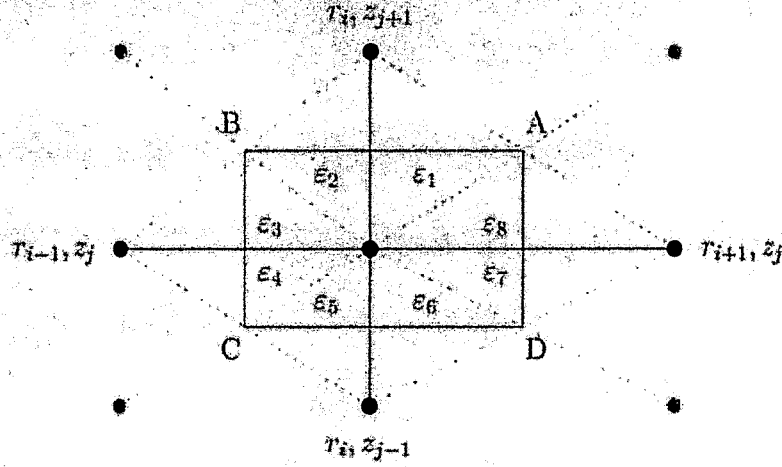


FIG. G.3: Le rectangle ABCD passe par le milieu des segments qui relient le noeud (r_i, z_j) (au centre) à ses quatre premiers voisins dans les directions r et z . Ce rectangle peut être décomposé en huit zones chacune caractérisée par sa constante diélectrique $\epsilon_1, \dots, \epsilon_8$. Les équations G.8-G.9 sont obtenues en appliquant le théorème de Gauss sur le tore engendré par la rotation du rectangle ABCD autour de l'axe z .

le champ électrique E_r est uniforme sur les segments BC et DA, il vient :

$$\begin{aligned} & \pi [r_{i+\frac{1}{2}}^2 - r_i^2] [\epsilon_1 E_z(r_i, z_{j+\frac{1}{2}}) - \epsilon_6 E_z(r_i, z_{j-\frac{1}{2}})] + \\ & \pi [r_i^2 - r_{i-\frac{1}{2}}^2] [\epsilon_2 E_z(r_i, z_{j+\frac{1}{2}}) - \epsilon_5 E_z(r_i, z_{j-\frac{1}{2}})] + \\ & \pi [z_{j+1} - z_j] [\epsilon_8 r_{i+\frac{1}{2}} E_r(r_{i+\frac{1}{2}}, z_j) - \epsilon_3 r_{i-\frac{1}{2}} E_r(r_{i-\frac{1}{2}}, z_j)] - \\ & \pi [z_j - z_{j-1}] [\epsilon_7 r_{i+\frac{1}{2}} E_r(r_{i+\frac{1}{2}}, z_j) - \epsilon_4 r_{i-\frac{1}{2}} E_r(r_{i-\frac{1}{2}}, z_j)] = \pi Q_{ij} \end{aligned} \quad (G.4)$$

où :

$$r_{i+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(r_i + r_{i+1}) \quad r_{i-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(r_i + r_{i-1}) \quad (G.5a)$$

$$z_{j+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(z_j + z_{j+1}) \quad z_{j-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(z_j + z_{j-1}) \quad (G.5b)$$

sont les coordonnées des milieux des segments reliant le noeud (r_i, z_j) à ses voisins. Ensuite, nous effectuons un développement limité au premier ordre du potentiel pour calculer le champ électrique sur les différents segments :

$$E_r(r_{i+\frac{1}{2}}, z_j) = -\frac{V_{i+1j} - V_{ij}}{dr_i} \quad E_r(r_{i-\frac{1}{2}}, z_j) = -\frac{V_{ij} - V_{i-1j}}{dr_{i-1}} \quad (G.6a)$$

$$E_z(r_i, z_{j+\frac{1}{2}}) = -\frac{V_{ij+1} - V_{ij}}{dz_i} \quad E_z(r_i, z_{j-\frac{1}{2}}) = -\frac{V_{ij} - V_{ij-1}}{dz_{i-1}} \quad (G.6b)$$

avec :

$$dr_i = r_{i+1} - r_i \text{ et } dz_j = z_{j+1} - z_j \quad (G.7)$$

En insérant G.6 dans G.4, nous obtenons finalement l'équation suivante pour le noeud (r_i, z_j) :

$$a_{ij,j}V_{ij} - a_{ij,i+1,j}V_{i+1,j} - a_{ij,i-1,j}V_{i-1,j} - a_{ij,j+1}V_{ij+1} - a_{ij,j-1}V_{ij-1} = 4\pi Q_{ij} \quad (\text{G.8})$$

où :

$$a_{ij,i+1,j} = \pi r_{i+\frac{1}{2}} [\varepsilon_8 dz_j + \varepsilon_7 dz_{j-1}] \frac{1}{dr_i} \quad (\text{G.9a})$$

$$a_{ij,i-1,j} = \pi r_{i-\frac{1}{2}} [\varepsilon_3 dz_j + \varepsilon_4 dz_{j-1}] \frac{1}{dr_{i-1}} \quad (\text{G.9b})$$

$$a_{ij,j+1} = \frac{\pi}{2} \{ \varepsilon_2 [r_i + r_{i-\frac{1}{2}}] dr_{i-1} + \varepsilon_1 [r_i + r_{i+\frac{1}{2}}] dr_i \} \frac{1}{dz_j} \quad (\text{G.9c})$$

$$a_{ij,j-1} = \frac{\pi}{2} \{ \varepsilon_5 [r_i + r_{i-\frac{1}{2}}] dr_{i-1} + \varepsilon_6 [r_i + r_{i+\frac{1}{2}}] dr_i \} \frac{1}{dz_{j-1}} \quad (\text{G.9d})$$

$$a_{ij,j} = a_{ij,i+1,j} + a_{ij,i-1,j} + a_{ij,j+1} + a_{ij,j-1} \quad (\text{G.9e})$$

Si nous supposons que la densité de charges $\rho_{ij} = \rho(r_i, z_j)$ est uniforme à l'intérieur du tore, alors $Q_{ij} = \rho_{ij} \Omega_{ij}$ où :

$$\Omega_{ij} = \frac{\pi}{4} \{ [r_i + r_{i-\frac{1}{2}}] dr_{i-1} + [r_i + r_{i+\frac{1}{2}}] dr_i \} [dz_j + dz_{j-1}] \quad (\text{G.10})$$

est le volume du tore. Les équations G.8-G.10 restent valables le long de l'axe de symétrie cylindrique ($i = 0$) en éliminant tous les termes proportionnels à dr_{i-1} ou à $1/dr_{i-1}$ (avec en particulier $a_{ij,i-1,j} = 0$). Nous allons maintenant discuter les conditions aux limites appliquées sur la périphérie du domaine et sur les surfaces métalliques et la résolution des équations G.8.

G.1.2 Conditions aux limites et solution des équations

Pour résoudre les équations G.8, nous devons appliquer des conditions aux limites appropriées sur les surfaces métalliques et sur la périphérie du domaine maillé. Nous pouvons soit imposer la valeur du potentiel (conditions aux limites de Dirichlet), soit imposer la composante normale du champ électrique (conditions aux limites de Neumann). Nous allons détailler par exemple les conditions aux limites appliquées à la structure de la figure G.1. A l'intérieur de la pointe STM et sur la surface supérieure $z = z_{\max}$ du domaine, nous imposons $V_{ij} = V(r_i, z_j) = 0$. Nous devons donc choisir $z_{\max}$ suffisamment grand pour que le « plan de masse » $z = z_{\max}$ n'ait pas d'influence significative sur le potentiel électrostatique dans le nanocristal. Sur la surface inférieure $z = z_{\min}$ du domaine (substrat métallique), nous imposons $V_{i0} = V(r_i, z_0) = V$, où V est la polarisation appliquée. Enfin, nous imposons $E_r = 0$ pour $r = r_{\max}$, i.e. nous supposons que loin du nanocristal $V(r, z)$ est le potentiel électrostatique créé par la capacité formée par les plans $z = z_{\min}$ et $z = z_{\max}$. Comme précédemment, nous devons choisir $r_{\max}$ suffisamment grand pour que cette hypothèse ne compromette pas la précision de la solution. Nous allons maintenant expliquer comment intégrer ces différentes conditions aux limites dans les équations G.8-G.10.

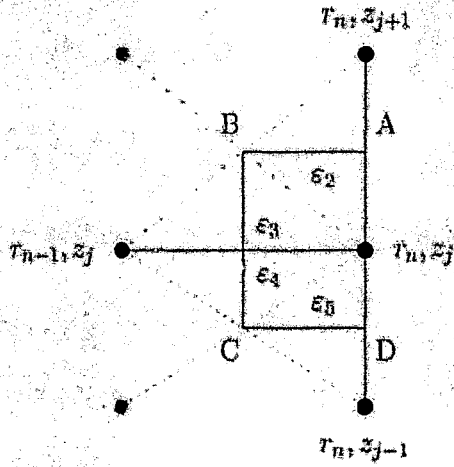


FIG. G.4: Pour imposer une condition aux limites de Neumann sur la surface latérale $r_n = r_{\max}$ du domaine, nous appliquons le théorème de Gauss sur le tore engendré par la rotation du rectangle ABCD autour de l'axe z , avec $E_r = 0$ sur le segment DA. Ce rectangle passe par les milieux des segments reliant le noeud (r_n, z_j) à ses trois voisins le long des axes r et z .

Conditions aux limites de Dirichlet

Les conditions aux limites de Dirichlet sont très faciles à appliquer. Si le potentiel V_{ij-1} du noeud (r_i, z_{j-1}) est fixé par exemple, l'équation G.8 pour le noeud (r_i, z_j) devient simplement :

$$a_{ij,ij} V_{ij} - a_{ij,i+1j} V_{i+1j} - a_{ij,i-1j} V_{i-1j} - a_{ij,ij+1} V_{ij+1} = 4\pi(Q_{ij} + Q'_{ij}) \quad (G.11)$$

où $Q'_{ij} = (a_{ij,ij-1} V_{ij-1}) / (4\pi)$ est la « charge effective » ramenée par les conditions aux limites de Dirichlet.

Conditions aux limites de Neumann

Nous imposons $E_r(r_n = r_{\max}, z_j) = 0$ sur la surface latérale $r = r_{\max}$ du domaine. Pour intégrer ces conditions aux limites dans les équations G.8-G.10, nous appliquons le théorème de Gauss sur le tore engendré par la rotation du rectangle ABCD de la figure G.4 autour de l'axe z , avec $E_r = 0$ sur le segment DA. Nous obtenons alors pour le noeud (r_n, z_j) les équations G.8-G.10, où tous les termes proportionnels dr_n ou $1/dr_n$ ont été éliminés (avec notamment $a_{nj,n+1j} = 0$).

Résolution des équations

Les équations G.8 et G.9 pour les potentiels V_{ij} inconnus (ceux qui n'ont pas été imposés par des conditions aux limites de Dirichlet) peuvent se mettre sous la forme :

$$AV = 4\pi(Q + Q') \quad (G.12)$$

où A est la matrice (symétrique) des $a_{ij,kl}$, V est le vecteur des potentiels V_{ij} inconnus, Q celui des charges Q_{ij} et Q' celui des charges effectives ramenées par les conditions aux limites de Dirichlet. Ce système linéaire est résolu à l'aide d'une méthode de gradients conjugués préconditionnés avec une décomposition LDL^t incomplète¹ de la matrice A .

¹Nous pouvons attribuer un numéro à chaque noeud en les classant par exemple par lignes : $(r_0, z_0) \equiv 1$, $(r_1, z_0) \equiv 2$, ..., $(r_n, z_0) \equiv n+1$, $(r_0, z_1) \equiv n+2$, ..., $(r_n, z_n) \equiv N$. Si toutes les lignes sont complètes (ce

La précision de la solution dépend du maillage adopté. Le maillage doit être plus dense là où le champ électrique est plus important, comme par exemple entre le pointe et le nanocristal sur la figure G.1. Quelques tests simples (comparer des maillages différents...) permettent de s'assurer que le potentiel a convergé.

G.2 Application aux liaisons fortes

Nous notons R_k et Z_k les coordonnées cylindriques r et z des atomes du nanocristal. Nous voulons calculer le potentiel sur site $V_k = V(R_k, Z_k)$ créé par une distribution de charges atomiques Q_k quelconque. Nous devons à cet effet répartir les Q_k sur les différents noeuds (r_i, z_j) du maillage (i.e. déterminer les Q_{ij}). Nous modélisons pour cela la densité de charges sur l'atome k par la fonction :

$$g_k(r, z) = \alpha f\left(\frac{r - R_k}{\Delta}\right) f\left(\frac{z - Z_k}{\Delta}\right) \quad (\text{G.13})$$

où :

$$\begin{aligned} f(x) &= (1 - x^2)^2 \text{ si } |x| \leq 1 \\ f(x) &= 0 \text{ si } |x| > 1 \end{aligned} \quad (\text{G.14})$$

Le coefficient α est calculé de sorte que la densité $g_k(r, z)$ soit normée :

$$2\pi \iint r g_k(r, z) dr dz = 1 \quad (\text{G.15})$$

Δ est ajusté sur l'extension des orbitales atomiques de la référence [3] ($\Delta = 2.67$ Å pour In, $\Delta = 1.98$ Å pour As et $\Delta = 1.4$ Å pour H). Nous calculons ensuite le recouvrement $S_{ij}(k)$ entre la densité $g_k(r, z)$ et la surface élémentaire associée à chaque noeud (r_i, z_j) du maillage :

$$S_{ij}(k) = 2\pi \iint_{ABCD} r g_k(r, z) dr dz \quad (\text{G.16})$$

qui n'est pas le cas de la figure G.1 par exemple car les noeuds appartenant à la pointe STM sont éliminés du système d'équations), alors la matrice $A = [a_{i,j}]$ ainsi ordonnée est « pentadiagonale régulière » : les éléments non nuls de A sont réparties sur la diagonale principale et sur quatre co-diagonales parallèles à la diagonale principale (deux au dessus, deux en dessous). Dans ces conditions, le facteur L de la décomposition LDL^t incomplète (annexe C paragraphe C.2) se simplifie sous la forme :

$$\begin{aligned} l_{i,i} &= 1 \\ l_{i,j} &= \frac{a_{i,j}}{d_{j,j}} \text{ si } a_{i,j} \neq 0 \text{ et } l_{i,j} = 0 \text{ sinon } (i < j) \end{aligned}$$

Nous pouvons donc écrire $LDL^t = MD^{-1}M^t$, où $M = LD$:

$$\begin{aligned} m_{i,i} &= d_{i,i} \\ m_{i,j} &= a_{i,j} \text{ si } a_{i,j} \neq 0 \text{ et } m_{i,j} = 0 \text{ sinon } (i < j) \end{aligned}$$

Il ne faut donc calculer et stocker que la matrice D ! Bien que la matrice A ne soit pas pentadiagonale régulière pour une configuration pointe-îlot-substrat quelconque, nous avons quand même utilisé la décomposition $MD^{-1}M^t$ précédente, qui reste très efficace.

L'intégrale porte sur la surface du rectangle ABCD associé au noeud (r_i, z_j) (voir Fig. G.3). Nous répartissons la charge Q_k portée par l'atome k sur les noeuds (r_i, z_j) du maillage proportionnellement aux $S_{ij}(k)$. Si la distribution de charges atomiques Q_k n'a pas la symétrie cylindrique, les charges Q_{ij} ainsi obtenues sont une « moyenne » des charges atomiques autour de l'axe z . Réciproquement, nous calculons le potentiel sur site V_k en effectuant la moyenne des potentiels V_{ij} sur chaque noeud pondérée par les recouvrements $S_{ij}(k)$. La fonction $g_k(r, z)$ choisie permet de calculer analytiquement les intégrales G.15 et G.16, contrairement à une densité gaussienne par exemple. Sans être très compliqués, ces calculs sont toutefois assez fastidieux et les expressions obtenues plutôt « envahissantes ». Nous laisserons donc au lecteur intéressé le soin de calculer le coefficient α et les intégrales de recouvrement $S_{ij}(k)$.

Bibliographie

- [1] E. Dubois, *Simulation Bidimensionnelle de Dispositif Silicium : Contribution à l'Etude de Phénomènes Parasites en Technologies MOS et Bipolaire* (Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 1990).
- [2] L. Landau et E. Lifchitz, *Electrodynamique des Milieux Continus* (Mir, Moscou, 1966).
- [3] F. Herman et S. Skillman, *Atomic Structure Calculations* (Prentice-Hall, New-York, 1963).



Annexe H

Calcul des capacités C_1 et C_2

Dans cette annexe, nous discutons la valeurs des capacités C_1 et C_2 des jonctions J1 et J2 i) en fonction de la distance pointe-nanocristal d_t (pour différentes distances nanocristal-substrat d_s) et ii) en fonction du rayon de courbure r_t de la pointe. La géométrie pointe-îlot-substrat utilisée a été détaillée au paragraphe 5.3.2 du chapitre 5 (voir aussi Fig. 5.7). Nous considérons le cas particulier d'un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm ($\epsilon_{\text{In}} = 13.6$) entouré par une couche de TOPO d'épaisseur $e = 7.5$ Å. La constante diélectrique de toutes les couches moléculaires est égale à 2.6. Les capacités C_1 et C_2 sont déterminées à partir des valeurs de $\eta = \eta_1^e$ et $U = U_{11}^{ee}$ calculées pour le LUMO du nanocristal (Eqs. 5.33).

H.1 ...en fonction de la distance pointe-nanocristal d_t

Les figures H.1a,b représentent les valeurs de η et U calculées en fonction de la distance pointe-nanocristal d_t pour trois distances nanocristal-substrat différentes $d_s = 2.5$ Å, $d_s = 5$ Å et $d_s = 7.5$ Å. Les figures H.1c,d représentent les capacités C_1 et C_2 correspondantes. L'épaisseur totale $d_c = 12.5$ Å de la couche moléculaire à la surface du substrat reste constante. Le rayon de courbure de la pointe est $r_t = 5$ nm. U croît lorsque d_t ou d_s augmente, parce que la charge portée par le nanocristal n'est plus aussi efficacement écrantée par les surfaces métalliques de la pointe STM ou du substrat. η augmente lorsque la pointe recule ou lorsque le nanocristal se rapproche du substrat. Toutefois, il semble difficile de dépasser $\eta = 0.8$ avec cette géométrie pour des distances pointe-nanocristal « raisonnables » ($d_t < 10$ Å). Ce problème a été discuté au paragraphe 5.4.2 du chapitre 5. Comme le montrent les figures H.1c et d, la capacité C_1 entre le nanocristal et le substrat est quasiment indépendante de d_t , de même que la capacité C_2 entre le nanocristal et la pointe est quasiment indépendante de d_s . La distance pointe-nanocristal modifie donc essentiellement les paramètres de la jonction J2, et la distance nanocristal-substrat ceux de la jonction J1. Toutefois, C_1 et C_2 varient beaucoup plus lentement que $1/d_s$ et $1/d_t$ respectivement, comme le prévoit un modèle de capacités planes couramment utilisé dans ces circonstances [1].

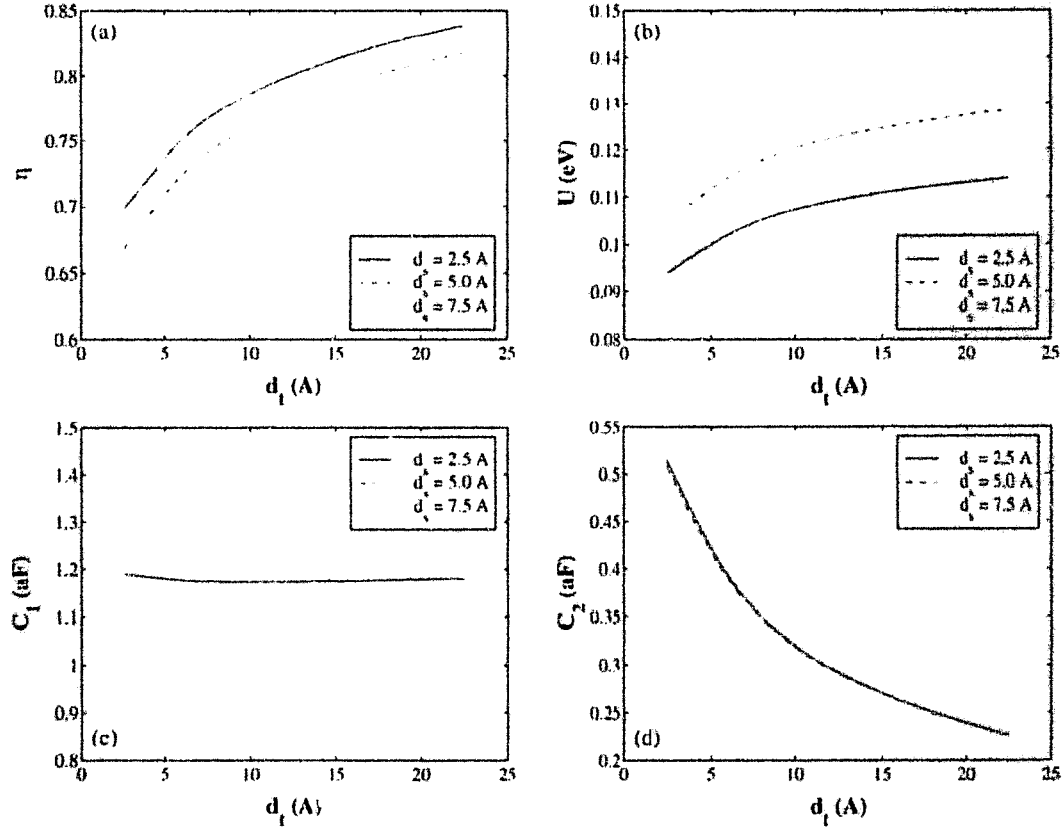


FIG. H.1: Paramètre η (a), énergie d'addition U (b), capacités C_1 (c) et C_2 (d) calculés dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm en fonction de la distance pointe-nanocristal d_t , pour trois distances nanocristal-substrat différentes $d_s = 2.5$ Å, $d_s = 5$ Å et $d_s = 7.5$ Å [$d_c = 12.5$ Å, $r_t = 5$ nm, $e = 7.5$ Å].

H.2 ...en fonction du rayon de courbure r_t de la pointe STM

La figure H.2 représente les valeurs de η et U calculées en fonction du rayon de courbure r_t de la pointe STM et les capacités C_1 et C_2 correspondantes. Trois distances pointe-nanocristal $d_t = 5$ Å, $d_t = 10$ Å et $d_t = 15$ Å ont été considérées. La distance nanocristal-substrat est $d_s = 5$ Å et l'épaisseur totale de la couche moléculaire à la surface du substrat est toujours $d_c = 12.5$ Å. Les lignes horizontales sur la figure H.2 indiquent les valeurs de η , U , C_1 et C_2 calculées dans la limite $r_t \rightarrow \infty$ (électrodes planes). U diminue lorsque r_t croît, parce que la surface de la pointe qui écran le nanocristal est plus importante. η diminue également, car le champ électrique est plus faible à l'extrémité de la pointe. Le potentiel chute donc moins vite entre celle-ci et le nanocristal (réduction de l'effet de pointe). Comme précédemment, la capacité nanocristal-substrat C_1 est quasiment indépendante de r_t et de d_t , qui n'ont d'influence que sur la capacité pointe-nanocristal C_2 . Celle-ci augmente lorsque r_t croît.

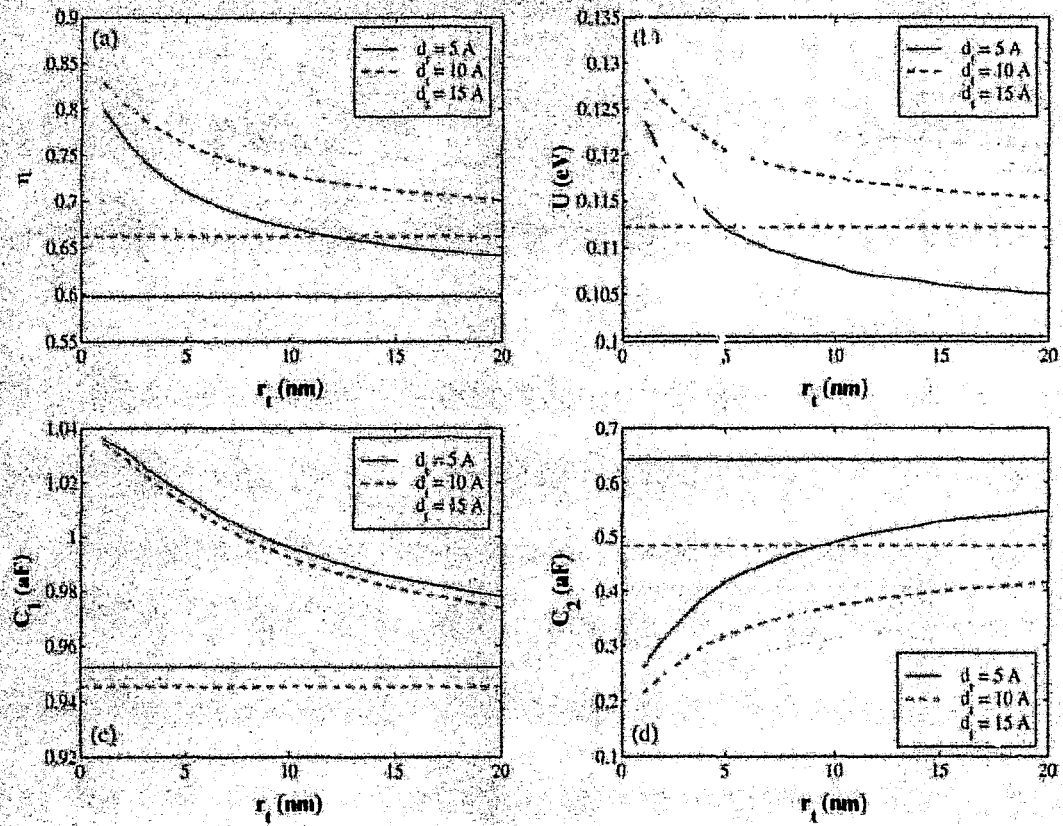


FIG. H.2: Paramètre η (a), énergie d'addition U (b), capacités C_1 (c) et C_2 (d) calculés dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm en fonction du rayon de courbure r_t de la pointe STM, pour trois distances pointe-nanocristal différentes $d_t = 5$ Å, $d_t = 10$ Å et $d_t = 15$ Å. Les lignes horizontales indiquent les valeurs de η , U , C_1 et C_2 calculées dans la limite $r_t \rightarrow \infty$ [$d_s = 5$ Å, $d_c = 12.5$ Å, $c = 7.5$ Å].

Bibliographie

- [1] M. Otobe, H. Yajima et S. Oda, Appl. Phys. Lett. **72**, 1089 (1998).

Annexe I

Calcul de la caractéristique $I(V)$ en perturbations

Dans cette annexe, nous expliquons comment calculer la caractéristique $I(V)$ dans une configuration pointe-îlot-substrat réaliste à partir de l'expression 5.25 pour l'énergie totale $E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)$ du nanocristal, obtenue au premier ordre en perturbations (chapitre 5 paragraphe 5.3). Nous présentons d'abord le calcul des énergies de transition (paragraphe I.1), puis l'approximation que nous utilisons pour la self-énergie (paragraphe I.2).

I.1 Energies de transition

Dans le modèle capacitif, les énergies de transition $\varepsilon_i^e(q, q+1)$ et $\varepsilon_i^h(q-1, q)$ ne dépendent que de la charge totale $q = n - p$ de l'îlot (chapitre 1 Eqns. 1.9-1.11). Avec l'expression 5.25 de l'énergie totale, les énergies de transition dépendent explicitement de la configuration $(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p)$ initiale ou finale de l'îlot. Dans ces conditions, nous ne pouvons plus utiliser le modèle du chapitre 4 pour calculer le courant à température finie. Etant donné que les valeurs de $U_{ij}^{\alpha\beta}$ sont peu sensibles aux niveaux ε_i^α et ε_j^β occupés, nous ferons donc l'approximation suivante pour l'énergie totale $E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V)$:

$$E(\{n_i\}_n, \{p_i\}_p, V) = \sum_i n_i (\varepsilon_i^e - \eta_i^e eV) - \sum_i p_i (\varepsilon_i^h - \eta_i^h eV) + U(n, p) \quad (I.1)$$

où l'énergie d'addition totale $U(n, p)$ est calculée dans l'état fondamental de l'îlot à n électrons et p trous :

$$U(n, p) = \sum_{i=1}^n \Sigma_i^e + \sum_{i=1}^p \Sigma_i^h + \sum_{i=1}^n \sum_{j < i} U_{ij}^{ee} + \sum_{i=1}^p \sum_{j < i} U_{ij}^{hh} - \sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^p U_{ij}^{eh} \quad (I.2)$$

Avec I.1, les énergies de transition ne dépendent plus que de n et p et s'écrivent :

$$\varepsilon_i^e(n, n+1, p) = \varepsilon_i^e - \eta_i^e eV + U(n+1, p) - U(n, p) \quad (I.3a)$$

$$\varepsilon_i^h(n, p, p+1) = \varepsilon_i^h - \eta_i^h eV + U(n, p) - U(n, p+1) \quad (I.3b)$$

La transition $(n, p) \rightarrow (n+1, p)$ [resp. $(n+1, p) \rightarrow (n, p)$] est possible si ε_{f_1} ou ε_{f_2} est supérieur [resp. inférieur] à $\varepsilon_i^e(n, n+1; p)$; la transition $(n, p) \rightarrow (n, p+1)$ [resp. $(n, p+1) \rightarrow (n, p)$] est possible si ε_{f_1} ou ε_{f_2} est inférieur [resp. supérieur] à $\varepsilon_i^h(n; p, p+1)$. Le courant se calcule aisément à partir des équations du paragraphe 4.1 du chapitre 4 en utilisant les énergies de transition 1.3.

I.2 Approximation pour la self-énergie

Au chapitre 5, nous n'avons pas cherché à calculer les self-énergies Σ_i^α dans une configuration pointe-îlot-substrat réaliste. De fait, l'expression 5.30 pour Σ_i^α nécessite la résolution de l'équation de Poisson à trois dimensions et dépasse donc le cadre de l'approximation cylindrique¹. Nous avons démontré au paragraphe 5.2.4 que le terme de polarisation $U_p/2$ (Eqn. 5.22) constituait une bonne approximation de la self-énergie Σ (Eqn. 5.18) du modèle du milieu effectif. Nous faisons ici une approximation équivalente et nous posons :

$$\Sigma_i^\alpha \simeq \frac{1}{2} U_{ii}^{\alpha\alpha} - \frac{1}{2} \iint |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{\varepsilon(\mathbf{r}')|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i^\alpha(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (I.5)$$

En d'autres termes, nous calculons $U_{ii}^{\alpha\alpha}$ pour un électron ou un trou auquel nous retirons « l'interaction de la particule avec elle-même » (écrantée par la constante diélectrique du milieu où elle se trouve) pour ne conserver que l'interaction de la particule avec ses charges de polarisation moyennes sur les interfaces entre les matériaux et sur les surfaces métalliques. Dans un nanocristal d'InAs de rayon $R = 3.2$ nm et pour la géométrie 3 du paragraphe 5.4.2 par exemple, nous obtenons $\Sigma_i^\alpha \simeq 32$ meV ($U_{ii}^{\alpha\alpha}/2 \simeq 54$ meV). Sur la base du modèle du milieu effectif (pour $\varepsilon_{out} = 6$), nous pouvons estimer avoir ainsi minoré la self-énergie d'environ 25%. Toutefois, la self-énergie n'a d'influence que sur la largeur de la zone sans courant (~ 1 V) dans la caractéristique $I(V)$, aussi cette approximation est elle largement suffisante.

Bibliographie

- [1] G. Goldoni, F. Rossi et E. Molinari, Phys. Rev. Lett. **80**, 4995 (1998).

¹La fonction $\mathcal{G}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ définie dans la note 17 du chapitre 5 vérifie l'équation de Poisson effective [1] :

$$\nabla_r [\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla_r \mathcal{G}_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = -4\pi \rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

où :

$$\rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi\varepsilon(\mathbf{r}')} \frac{\mathbf{r}' - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3} \cdot \nabla_r \varepsilon(\mathbf{r}) \quad (I.4)$$

Pour $\mathbf{r}'$ fixé, la densité $\rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est distribuée sur les interfaces entre les matériaux. Elle est cependant trop asymétrique pour que l'approximation cylindrique soit valable : cette équation doit être résolue avec un maillage tridimensionnel de la structure.

Annexe J

Résolution des équations de Schrödinger-Poisson

La solution auto-cohérente de l'équation 6.1 du chapitre 6 est souvent recherchée avec une méthode itérative que nous décrivons ci-dessous :

- 1 : Choisir la densité d'essai $\tilde{\rho}_0(\mathbf{r})$
- 2 : **pour** $k = 0, 1 \dots$ **faire**
- 3 : Calculer $\tilde{V}(\mathbf{r})$ à partir de $\tilde{\rho}_k(\mathbf{r})$ et construire $\tilde{H}$
- 4 : Diagonaliser $\tilde{H}$
- 5 : Calculer la densité $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ avec les états propres de $\tilde{H}$
- 6 : si $|\tilde{\rho}(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}_k(\mathbf{r})| < \varepsilon$ alors aller en 9
- 7 : $\tilde{\rho}_{k+1}(\mathbf{r}) = \alpha_k \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha_k) \tilde{\rho}_k(\mathbf{r})$
- 8 : **fin pour**
- 9 : Calculer l'énergie totale $E_0(n, p, V)$

La densité d'essai $\tilde{\rho}_0(\mathbf{r})$ (ligne 1) est nulle ou calculée avec les états propres de H_0 . A chaque itération k , l'Hamiltonien $\tilde{H}$ est construit à partir de la densité « d'entrée » $\tilde{\rho}_k(\mathbf{r})$, puis diagonalisé (lignes 3, 4). La densité « de sortie » $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ est calculée avec les états propres de $\tilde{H}$ (ligne 5 et Eqn. 6.4 du chapitre 6). Si $\tilde{\rho}_k(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r})$ (« à ε près »), l'auto-cohérence est atteinte et l'énergie totale est évaluée (ligne 9). Dans le cas contraire, la densité d'entrée $\tilde{\rho}_{k+1}(\mathbf{r})$ pour l'itération suivante est une combinaison linéaire de $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ et $\tilde{\rho}_k(\mathbf{r})$ (ligne 7). Le choix du coefficient α_k est déterminant. Dans la plupart des cas, l'algorithme ne converge pas pour $\alpha_k = 1$, notamment si le nanocristal est occupé par un ou plusieurs trous. En effet, certains états de bandes de valence de $\tilde{H}$, très proches les uns des autres, peuvent permuter d'une itération à l'autre, et être alternativement occupés par un trou ou bien vides. Dans ces conditions, la densité de charges $\tilde{\rho}_k(\mathbf{r})$ oscille entre deux distributions sans jamais s'amortir. Dans ce travail, nous avons optimisé le choix de α_k à chaque itération en utilisant l'« algorithme d'amortissement optimal » (*Optimal Damping Algorithm*) proposé par E. Cancès et C. Le Bris [1]. Avec cet algorithme, la convergence est rapide (5 à 15 itérations en général) quels que soient la polarisation appliquée et le nombre d'électrons et de trous injectés dans l'îlot.

Bibliographie

- [1] E. Cancès et C. Le Bris, *Int. J. Quantum Chem.* **79**, 82 (2000).