



Etude des Propriétés de Nanoparticules Semiconductrices pour les Cellules Solaires Hybrides

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE d'AIX-MARSEILLE

Spécialité : **Micro et Nano électronique**

Préparée à l'**Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence**

École Doctorale ED 353

Présentée par

FRANÇOIS THIERRY

Thèse à soutenir le 14 décembre 2015 devant le jury composé de :

Raphaël CLERC	Professeur (Université Jean Monnet - St Etienne)	Rapporteur
Johann BOUCLE	Maître de conférence (Université de Limoges)	Rapporteur
Jörg ACKERMANN	Directeur de recherche (CINaM - Marseille)	Examineur
Gérard BERGINC	Responsable d'études amont (Thales Optronique)	Examineur
Fabienne MICHELINI	Maître de conférence (Université Aix-Marseille)	Invitée
François FLORY	Professeur émérite (Ecole Centrale - Marseille)	Directeur de thèse
Judikaël LE ROUZO	Maître de conférence (Université Aix-Marseille)	Co-directeur de thèse

Table des matières

Introduction	1
1 Contexte et Motivations	5
1.1 Cellules solaires photovoltaïques	6
1.2 Voies d'amélioration du rendement de conversion	17
1.3 Cellules solaires hybrides organiques à boîtes quantiques	24
2 Propriétés fondamentales des nanostructures quantiques	39
2.1 Nanostructures : généralités	40
2.2 Effets de confinement dans les nanostructures quantiques	43
2.3 Propriétés électroniques des nanostructures quantiques	49
2.4 Effets thermodynamiques, influence de la densité de charges	61
2.5 Propriétés optiques des nanostructures	64
3 Etudes numériques sur les nanostructures quantiques	77
3.1 Etude du confinement des bords de bande de nanostructures semiconductrices	78
3.2 Choix des matériaux de la couche active de cellules hybrides	86
3.3 Absorption intrabande dans des puits quantiques couplés	91
3.4 Limitations actuelles et perspectives de développement	101
4 Mesures expérimentales	107
4.1 Etude expérimentale de nanosphères dans une matrice organique	108
4.2 Confrontation des résultats expérimentaux avec les modèles numériques	119
Conclusion et perspectives	129
A Matrice de transfert (TMM)	133

Table des figures

1	Représentation schématique d'une cellule solaire hybride à boîtes quantiques	1
1.1	Placement des bandes électroniques des différents types de matériaux.	7
1.2	Schéma électrique d'un dispositif photovoltaïque	7
1.3	Effets photoélectriques et déplacement des charges dans une jonction pn.	8
1.4	Présentation du spectre solaire utilisé.	12
1.5	Spectre de réflexion, transmission et absorption (RTA) utilisé dans le modèle de Shockley-Queisser (SQ) : exemple du silicium (Si)	13
1.6	Comportement courant-tension (IV) d'une cellule en silicium (Si) calculé avec le modèle de Shockley-Queisser (SQ)	14
1.7	Caractéristiques photovoltaïques et rendement en fonction du gap de bande selon le modèle de Shockley-Queisser (SQ).	15
1.8	Rendement et pertes d'une cellule solaire idéale selon le modèle de Shockley-Queisser (SQ) reporté sur le spectre solaire.	16
1.9	Evolution des pertes d'efficacité en fonction du gap de bande selon le modèle de Shockley-Queisser (SQ).	17
1.10	Différente stratégie de texturation pour améliorer l'absorption de la couche active.	18
1.11	Utilisation de cristaux photoniques et d'effets plasmoniques pour augmenter la concentration lumineuse au sein de la couche active.	19
1.12	Deux types de concentrateurs solaires : miroirs paraboliques et lentille de Fresnel.	19
1.13	Cellules multijonctions.	20
1.14	Représentation schématiques des différentes approches de conversion de fréquence.	21
1.15	Coût et performance des trois générations de cellules solaires	23
1.16	Records de rendements photovoltaïques des cellules de 2 ^{eme} et 3 ^{eme} générations homologués par l'institut NREL	24
1.17	Structure des cellules photovoltaïques organiques	25
1.18	Comparaison des limites de Shockley-Queisser pour des cellules homojonction (bleu) et hétérojonction (vert).	26
1.19	Alignement des bandes dans une cellule solaire organique.	26
1.20	Calcul de l'efficacité maximale d'une cellule organique dont le matériau accepteur est le PC60BM en fonction de la position des bords de bande du matériau donneur.	27
1.21	Boîtes quantiques obtenues par synthèse chimique et stratégies de réduction des ligands.	29
1.22	Caractéristiques photovoltaïques de cellules solaires hybrides organiques - nanostructures.	31

2.1	Matériau massif et différents types de nanostructures	40
2.2	Imagerie MEB haute-résolution de nanofils de silicium obtenus par gravure et couvert de PEDOT selon deux temps d'amincissement avec du KOH [13]	42
2.3	Imagerie MET de nanocristaux de ZnO [16]	43
2.4	Structure électronique de nanoparticules sphériques selon leur taille.	44
2.5	Variation du gap de bande de structures confinées.	46
2.6	Représentation des deux premières configurations électroniques. Un électron (bleu) peut changer d'état en absorbant ou en émettant un quanta d'énergie.	47
2.7	Potentiels périodiques et onde de Bloch.	48
2.8	Principe et limitation de l'approximation par la masse effective ainsi que comparaison avec des méthodes multi-bandes et analytiques	51
2.9	Trois dernières étapes du calcul sur le premier niveau dans un puits quantique fini.	54
2.10	Etude de la convergence de la méthode balistique sur un puits de potentiel infini.	57
2.11	Représentation schématique des niveaux électroniques des excitons et des défauts.	59
2.12	Forme de la densité d'états dans les structures quantiques et équations correspondantes.	62
2.13	Déroulement des méthode de résolution de Poisson et Poisson-Schrödinger	64
2.14	Schématisation de la création d'un moment dipolaire.	66
2.15	Permittivité effective d'une transition	68
3.1	Capture d'écran de la base de donnée interactive.	79
3.2	Confinement du gap de bande de nanosphères de différents matériaux semiconducteurs.	81
3.3	Cartographie de la déviation de nos calculs du gap de bande de nanosphères semiconductrices en fonction de leur taille par rapport à la courbe de tendance des données expérimentales issues de la littérature.	83
3.4	Calculs du confinement des bords de bande de nanosphères semiconductrices.	84
3.5	Evaluation de la taille limite du transfert de charge entre nanoparticules de PbS et PbSe et du TiO ₂ par étude de confinement.	85
3.6	Affinité électronique des matériaux de la base de données en fonction de leur gap pour une recherche de matériaux intéressants pour le photovoltaïque.	87
3.7	Recherche d'un matériau donneur pour une hétérojonction de volume avec le CdTe comme accepteur selon le modèle de Scharber.	88
3.8	Recherche d'un matériau accepteur sous forme de nanoparticules semiconductrices pour un donneur PDPP3T.	89
3.9	Energie confinée des deux premiers niveaux d'un double puit quantique symétrique en fonction de la largeur de la barrière centrale.	93
3.10	Comparaison des énergies des niveaux confinés dans des puits quantiques Ga _{0.47} In _{0.53} As/Al _{0.48} In _{0.52} As calculés en utilisant notre méthode balistique 1-bande avec ou sans correction des effets de nonparabolicité.	95
3.11	Calcul de l'absorption intersubbande de conduction de puits quantiques GaAs/Al _{0.45} Ga _{0.55} As selon trois méthodes.	97

3.12	Calcul de l'absorption intersubbande de conduction de deux puits quantiques GaAs/Al _{0.45} Ga _{0.55} As couplés.	98
3.13	Calcul de l'absorption intersubbande de deux puits quantiques GaAs/Al _{0.45} Ga _{0.55} As couplés en fonction de la densité de charges.	99
3.14	Calcul de l'absorption intersubbande de conduction d'un puits quantique unique GaAs/Al _{0.45} Ga _{0.55} As de largeur variable sans tenir compte des effets de nonparabolicité, ni des effets de charges (Poisson).	100
3.15	Calcul de l'absorption intersubbande de conduction de deux puits quantiques GaAs de largeur 15 nm séparés par une barrière Al _{0.45} Ga _{0.55} As d'épaisseur variable sans tenir compte des effets de nonparabolicité, ni des effets de charges (Poisson).	101
3.16	Comparaison des résultats du calcul de Poisson-Schrödinger sur la courbure de bande d'un puit quantique InGaAs/GaAs avec les résultats de la méthode des fonctions de Green hors équilibre de Nextnano.	102
3.17	Détermination de la nature des transitions dans des nanoparticules de CdSe par l'étude de la photoluminescence.	103
4.1	Evaluation de la taille des nanoparticules (coeur)coquille (CdSe)CdS par analyse d'images de microscope électronique en transmission.	109
4.2	Les différents types d'échantillons réalisés.	110
4.3	Principe de fonctionnement du dépôt par spin-coating. Les bords sont généralement plus épais du fait de la viscosité de la solution à déposer.	110
4.4	Principe de fonctionnement des deux types de profilomètres utilisés pour déterminer l'épaisseur des couches.	112
4.5	Amélioration de la planéité du spin-coateur.	113
4.6	Reconstruction de la géométrie optimale de la marche pour déterminer l'épaisseur de la couche et rectifier les éventuelles erreurs d'inclinaison des mesures.	114
4.7	Détermination de l'épaisseur de la couche par traitement d'histogramme.	114
4.8	Représentation schématique de la loi d'absorption de Beer-Lambert et du placement des échantillons lors d'une mesure avec un spectrophotomètre.	115
4.9	Comparaison entre les spectres de réflexion, transmission et absorption mesurés et modélisés avec la méthode de la matrice de transfert.	116
4.10	Spectres d'absorption de nanoparticules de (CdSe)CdS seules ou dans une matrice de PMMA obtenus avec les trois types de mesures spectrophotométriques utilisées.	118
4.11	Principe de la mesure de photoluminescence	118
4.12	Spectre d'absorption (a) et de photoluminescence (b) pour les nanosphères (CdSe)ZnS de différentes tailles dans une matrice PMMA sur un substrat de verre.	119
4.13	Comparaison entre les valeurs de la position du premier pic excitonique des spectres d'absorption de nanosphères (coeur)coquille (CdSe)ZnS et nos calculs numériques pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de la coquille.	120
4.14	Spectre d'absorption et de photoluminescence pour les nanosphères (CdSe)CdS dans une matrice PMMA.	121
4.15	Comparaison de nos calculs des transitions des quatre premiers niveaux des bandes de valence et de conduction avec les positions des pics extraites expérimentalement pour les structures (coeur)coquille de (CdSe)ZnS.	122
4.16	Modélisation du spectre d'absorption de nanoparticules (coeur)coquille (CdSe)CdS dans une matrice PMMA sur un substrat SiO ₂	123

4.17 Reconstruction du spectre d'absorption de nanosphères (CdSe)CdS dans une couche de PMMA avec une somme de gaussiennes avec la méthode des moindres carrés.	125
A.1 Présentation de la méthode TMM pour des substrats incohérents. La procédure de choix d'indices est également représentée.	135

Liste des tableaux

2.1	Tableau regroupant les caractéristiques des différents calculs numériques considérés.	49
3.1	Paramètres des matériaux CdTe, CdSe, PbS et PbSe sélectionnés dans la littérature et définis par optimisation avec la méthode des moindres carrés en utilisant la méthode balistique pour approximer les valeurs de [5].	84
3.2	Recherche de boîtes quantiques semiconductrices à utiliser comme matériaux accepteurs dans les cellules solaires hybrides avec des donneurs organiques. . . .	90
3.3	Caractéristiques des structures étudiées [15]	93
3.4	Paramètres matériaux utilisés dans les calculs des multipuits couplés.	94
3.5	Comparaison entre les énergies calculées des niveaux confinés dans les structures étudiées avec et sans correction de nonparabolicité et les valeurs des calculs k-p 8-bandes de Sirtori et al. [15].	94
3.6	Etude des propriétés dipolaires des transitions intrabandes des structures étudiées et comparaison avec les valeurs fournies par Sirtori (S) et Nextnano (N) et les valeurs expérimentales de Sirtori (E).	96
4.1	Synthèse des matériaux et tailles des nanosphères utilisées.	108

Constantes Physiques

Vitesse de la lumière dans le vide	c	$=$	$299792458 \text{ m.s}^{-1}$
Charge de l'électron	q	$=$	$1.602176565 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante diélectrique	ϵ_0	$=$	$8.854187817 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
Constante de Planck	h	$=$	$6.62606957 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Planck réduite $h/2\pi$	\hbar	$=$	$1.054571726 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Boltzmann R/N_A	k_B	$=$	$1.3806488 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Masse de l'électron	m_0	$=$	$9.10938291 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de structure fine	β_{FS}	$=$	$1/127$

Glossaire

DSSCs	-	Dye Sensitized Solar Cells - Cellules solaires à colorants
OPV	-	Organic Photovoltaics - Photovoltaïque Organique
PV	-	Photovoltaïque
QDSCs	-	Quantum Dots Solar Cells - Cellules solaires à boîtes quantiques
ZSC	-	Zone de Séparation des Charges
ZCE	-	Zone de Charge d'Espace
DFT	-	Density Functional Theory - Théorie de la fonctionnelle de la densité
EMA	-	Effective Mass Approximation - Approximation de la masse effective
KP	-	$k \cdot p$ Method - Méthode particulière de la Théorie de la Perturbation
NEGF	-	Non-Equilibrium Green Functions - Fonctions de Green hors équilibre
PIB	-	Particle-In-a-Box model - Modèle de la particule dans une boîte
SEPM	-	SemiEmpirical Potential Method - Méthode pseudopotentielle semi-empirique
SQ	-	modèle du bilan détaillé de Shockley-Queisser
TB	-	Tight-Binding Method - Méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA)
TMM	-	Transfer Matrix Method - Méthode de la matrice de transfert
DOS	-	Density of States - Densité d'états
HOMO	-	Highest Occupied Molecular Orbital - Orbitale de valence des semiconducteurs organiques
LED	-	Light Emitting Diode - Diode électroluminescente
LUMO	-	Lowest Unoccupied Molecular Orbital - Orbitale de conduction des semiconducteurs organiques
MEG	-	Multi-Excitons Generation - Génération d'excitons multiples
PL	-	Photoluminescence
RTA	-	Spectres de Réflexion, Transmission et Absorption
SET	-	Single Electron Transistor - Transistor à électron unique
AFM	-	Atomic Force Microscopy - Microscopie à force atomique
SEM	-	Scanning Electron Microscopy - Microscopie électronique à balayage (MEB)
SNOM	-	Scanning Near-field Optical Microscopy - Microscopie optique en champ proche
STM	-	Scanning Tunneling Microscopy - Microscopie à effet tunnel
TEM	-	Transmission Electron Microscopy - Microscopie électronique en transmission (MET)

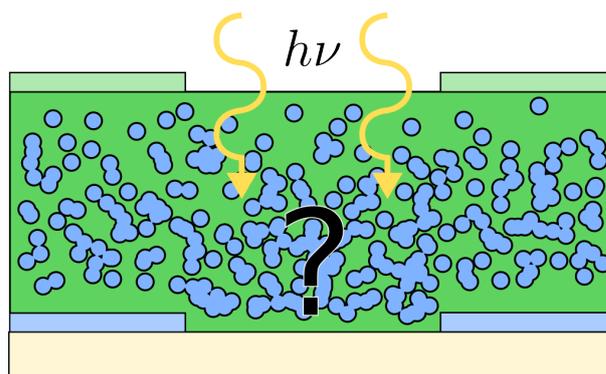
Introduction

Dans le contexte actuel de lutte contre le réchauffement climatique, la France organise la 21ème conférence des parties de la convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques (COP21/CMP11) du 30 novembre au 11 décembre 2015. Un des aspects clés de cette rencontre est le développement des énergies renouvelables pour limiter l'utilisation de combustibles fossiles qui sont responsables de la majorité des émissions de gaz à effet de serre. La source d'énergie propre et gratuite la mieux distribuée sur la planète est l'énergie solaire. Les récents progrès scientifiques et technologiques ont permis la croissance soutenue depuis 2005 de la part de l'énergie solaire photovoltaïque dans le secteur des énergies renouvelables. De nos jours les recherches se portent sur des solutions innovantes de cellules solaires pour améliorer la compétitivité de cette source d'énergie. Dans ce contexte, l'utilisation de nanostructures aux propriétés physiques particulières attirent énormément d'attention dans la communauté.

Objectif de la thèse

Le principal objet de cette thèse est l'étude des propriétés des nanostructures quantiques pour des application photovoltaïques. Ce travail de recherche se situe très en amont des avancées technologiques réalisées aujourd'hui dans le domaine du photovoltaïque. La réalisation complète d'une cellule solaire n'était pas l'objectif principal de cette thèse. Nous voulions essayer de déterminer les matériaux et les structures à réaliser pour obtenir des cellules solaires innovantes et prometteuses de type hybride, associant matériaux organiques et inorganiques. Notre démarche a donc été d'évaluer, via des approches numériques, les propriétés physiques de couches hybrides. Les résultats de notre étude devraient donc permettre d'optimiser la réalisation de ces cellules solaires.

Figure 1 – Représentation schématique d'une cellule solaire hybride. La couche active est constituée d'un polymère donneur, conducteur de trous (vert) dans lequel sont incorporées des boîtes quantiques inorganiques qui conduisent les électrons (bleu). Les électrodes et le substrat sont représentés par les couleurs claires.



Déroulement du mémoire

La première partie de ce manuscrit présente le contexte du solaire photovoltaïque en détaillant les principes physiques de fonctionnement. Nous explicitons notamment quelles sont les différentes pertes limitant le rendement de conversion photovoltaïque en s'appuyant sur des modèles numériques simples. Cette approche permet de mieux comprendre le développement des différentes technologies du domaine. On s'intéresse aux technologies de dernière génération, notamment les cellules en polymères organiques et les cellules à boîtes quantiques. Le photovoltaïque organique est une technologie récente dont le premier record homologué (Université Linz) ne date que

de 2001. Elle présente des caractéristiques très intéressantes telles qu'un coût modéré et une facilité de mise en œuvre (par voie chimique notamment). Elles peuvent aussi être souples et transparentes mais leur efficacité de conversion de l'énergie solaire reste limitée (Hong Kong UST - 11.5% en 2015). Une autre technologie apparue en 2010, utilise cette fois-ci des nanosphères semiconductrices appelées boîtes quantiques comme couche active des cellules. Les rendements de cette technologie ont beaucoup progressé en 5 ans (Université de Toronto - 9.9% en 2015), ce qui la rend très attractive. Dans ce travail, on s'intéresse à associer ces deux familles de matériaux pour réaliser des cellules hybrides innovantes. Les modèles estimant l'efficacité limite des cellules solaires sont alors utilisés pour sélectionner quels seraient les meilleures associations de matériaux pour réaliser des cellules hybrides polymère organique - nanosphères inorganiques. Nous nous appuyons pour cela sur les propriétés particulières des nanosphères que l'on détermine par le calcul.

Le deuxième chapitre porte sur les aspects théoriques utilisés pour modéliser les propriétés fondamentales des structures quantiques. Il s'agit de calculs quantiques qui partent des propriétés électroniques du confinement des charges jusqu'à leurs conséquences sur les propriétés optiques, notamment l'absorption. Nous présentons une méthode balistique de résolution de l'équation de Schrödinger par différence finie. Cette méthode simple et rapide permet de calculer la structure électronique des nanostructures et ne nécessite que peu de paramètres. On s'appuie ensuite sur des notions de thermodynamique pour évaluer le nombre de charges sur chaque niveau électronique. Nous utilisons la méthode de résolution de Schrödinger-Poisson associée à notre méthode balistique pour prendre en compte la modification de la structure électronique des matériaux par la présence des charges. La connaissance précise des propriétés électroniques et de la densité de charges permet l'étude des transitions électroniques. On modélise les transitions selon l'approximation des dipôles électrostatiques. Les propriétés dipolaires des transitions permettent d'évaluer les propriétés optiques des nanostructures. On utilise notamment la règle d'or de Fermi pour retrouver l'absorption. On s'intéresse ensuite à la modification de la permittivité diélectrique, et donc à l'indice de réfraction, par les effets quantiques. La connaissance de l'indice de réfraction complexe des nanoparticules est indispensables pour modéliser leur comportement optoélectronique et évaluer l'efficacité de conversion photovoltaïque de cellules solaires qui les contiennent.

Le troisième chapitre regroupe les résultats numériques de l'étude de phénomènes quantiques variés. Ces résultats sont comparés à des publications issues de la littérature pour valider nos modèles et présenter une liste non exhaustive des différents types d'études que l'on peut effectuer avec les outils numériques développés. Nous étudions notamment l'effet du confinement sur les bords de bande de nanosphères semiconductrices de différents matériaux. Cette étude permet de valider partiellement la méthode de détermination des propriétés électroniques et permet également de considérer la pertinence des différents paramètres matériaux que l'on utilise. Comme nous avons choisi une méthode de calcul rapide, nous avons la possibilité de mener des études d'optimisation. On se sert ainsi de cette étude pour ensuite faire un choix de matériaux pour la réalisation d'une cellule solaire hybride polymère organique - nanosphères inorganiques par alignement de bande. On s'intéresse ensuite à l'absorption et aux différents effets de couplage diélectrique dans des structures simples, les puits quantiques couplés. On met en évidence l'importance de la prise en compte de différentes corrections et de la nécessité d'utiliser des modèles optiques tenant compte des effets quantiques, notamment sur la permittivité diélectrique.

La quatrième et dernière partie regroupe les résultats expérimentaux obtenus sur des couches minces de polymère organique incluant des nanosphères de différents semiconducteurs. Les nanosphères sont massives ou ont une structure (coeur)coquille. Nous avons choisi un polymère transparent comme matrice organique, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), afin de pouvoir étudier les propriétés optiques des nanostructures. Nous commençons par décrire les différents

types de couche que nous avons choisi de réaliser par dépôt à la tournette ou “spin-coating”. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés de réflexion, de transmission et d’absorption (RTA) des couches. Les mesures optiques RTA permettent de retrouver les propriétés des transitions électroniques des nanosphères et peuvent être utilisées dans les modèles photovoltaïques. Nous avons aussi mesuré la photoluminescence à température ambiante ce qui permet d’obtenir l’énergie de liaison des excitons et des informations thermodynamiques. Nous avons mesuré l’épaisseur des couches par profilométrie, paramètre nécessaire au calcul des spectres RTA avec des méthodes optiques comme la méthode de la matrice de transfert présentée en annexe et à la détermination de la permittivité diélectrique par ellipsométrie. Pour chaque méthode nous rappelons le principe de fonctionnement que nous illustrons avec un résultat de mesure intéressant. Nous présentons ensuite les premières comparaisons de ces résultats avec nos calculs. On étudie ainsi la corrélation entre les dimensions (tailles et épaisseurs de coquille) mesurées et estimées par une approche variationnelle avec nos calculs électroniques. On étudie ensuite l’absorption mesurée et calculée en présentant la méthodologie d’extraction des propriétés des transitions.

Nous concluons enfin ce manuscrit sur l’état du projet et sur les futures orientations possibles.

Chapitre 1

Contexte et Motivations

Ce chapitre présente le contexte du domaine du solaire photovoltaïque et met en exergue les principaux phénomènes physiques qui induisent des limitations de l'efficacité des cellules solaires. En s'appuyant sur différentes technologies photovoltaïques nous dressons un portrait des différents axes de recherche employés pour dépasser ces limitations. Nous présentons ensuite les cellules records et nous justifions le choix des cellules solaires hybrides comme structure d'étude. Nous concluons sur les études à mener sur la couche active de cellules hybrides incluant des boîtes quantiques.

Sommaire

1.1	Cellules solaires photovoltaïques	6
1.1.1	Origine de l'effet photovoltaïque	6
1.1.2	Principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques	7
1.1.3	Caractéristiques photovoltaïques et rendement de conversion	9
1.1.4	Limite théorique du rendement de conversion	13
1.1.5	Quantification des pertes	14
1.2	Voies d'amélioration du rendement de conversion	17
1.2.1	Stratégies pour dépasser la limite de Shockley-Queisser	17
1.2.2	Développement des différentes technologies photovoltaïques	21
1.2.3	Records d'efficacité des technologies photovoltaïques récentes	23
1.3	Cellules solaires hybrides organiques à boîtes quantiques	24
1.3.1	Cellules solaires organiques	24
1.3.2	Cellules solaires à boîtes quantiques	28
1.3.3	Choix d'une cellule hybride comme structure d'étude	29
1.3.4	Etat de l'art des cellules solaires hybrides organiques/inorganiques	30

1.1 Cellules solaires photovoltaïques

Les énergies renouvelables sont étudiées pour pallier à la croissance des besoins énergétiques mondiaux et à l'épuisement des ressources fossiles tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre. Les pays de l'union européenne (UE) sont particulièrement investis dans le développement et l'utilisation des énergies renouvelables afin de limiter leur dépendance énergétique et remplir leur objectifs climatiques. ^a Dans ce contexte, l'énergie solaire photovoltaïque est particulièrement attrayante et devrait devenir la principale source de production d'électricité mondiale d'ici 2050. ^b Néanmoins, pour que cette technologie soit suffisamment compétitive et puisse continuer à se développer à grande échelle il faut réduire les coûts de fabrication et également augmenter l'efficacité de conversion de l'énergie solaire. Ceci tend à diminuer les nombreux coûts annexes ou permet de diminuer la surface de module à installer.

Dans cette section, on aborde la physique des cellules solaires, en considérant comme point de départ de ces dispositifs, des matériaux semiconducteurs inorganiques. L'apparition ces dernières années, des semiconducteurs organiques dans les cellules solaires a modifié quelque peu la perception que nous avons de la physique d'une cellule solaire. Cependant, le principe de fonctionnement et les caractéristiques techniques peuvent se généraliser à pratiquement toutes les technologies photovoltaïques. Les paramètres physiques, chimiques, optiques et électriques des différents matériaux utilisés aujourd'hui dans le domaine sont à prendre en compte si l'on veut aller plus loin qu'une description générale du solaire photovoltaïque. On rappellera premièrement l'effet photovoltaïque avant de présenter les différents mécanismes du fonctionnement des dispositifs photovoltaïques. On présentera ensuite leurs caractéristiques et les principaux phénomènes limitant leurs performances.

1.1.1 Origine de l'effet photovoltaïque

Les atomes d'un solide sont constitués d'un noyau chargé positivement (protons et neutrons) auquel sont liés des électrons. Le courant électrique est la conséquence d'un mouvement coordonné des électrons. Le phénomène de photoélectricité, la génération de courant par la lumière, fût observé pour la première fois par A.E. Becquerel en 1839 [1]. Il a ainsi créé une cellule électrolytique constituée de chlorure d'argent dans une solution acide connectée par des électrodes de platine dont il a observé une variation de la conductivité, faculté des matériaux à laisser passer le courant électrique, en fonction de l'éclairage. La première cellule solaire (sélénium et contacts or) fut réalisée par C.E. Fritts en 1883 [2] avec un rendement de conversion de l'énergie solaire de 1% environ. Mais ce n'est qu'en 1905 qu'Albert Einstein expliqua théoriquement l'effet photoélectrique [3] ce qui lui valu le prix Nobel de physique de 1921.

Ces travaux sont liés au développement de la physique quantique, notamment à la théorie des bandes qui définit la configuration électronique d'un matériau. La théorie des bandes décrit le comportement (position et énergie) des électrons dans les solides cristallins [4]. Les interactions inter-charges sont à l'origine de la création de bandes d'énergies permises et interdites. ^c La disposition de ces bandes électroniques va affecter la conductivité. Les principaux types de matériaux et le placement de leurs bandes sont représentés sur la figure 1.1. Ainsi, le placement des niveaux de valence (dernier niveau électronique rempli) et de conduction (premier niveau vide à partir duquel les électrons vont participer au courant) explique la différence de comportement électrique entre les métaux dont les électrons sont dans la bande de conduction à température

^a. Informations et statistiques de la commission européenne

^b. Rapport de l'association européenne de l'industrie photovoltaïque (EPIA)

^c. Animation décrivant le remplissage d'une bande électronique

ambiante et les semiconducteurs et isolants auxquels il faut apporter de l'énergie pour faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction.

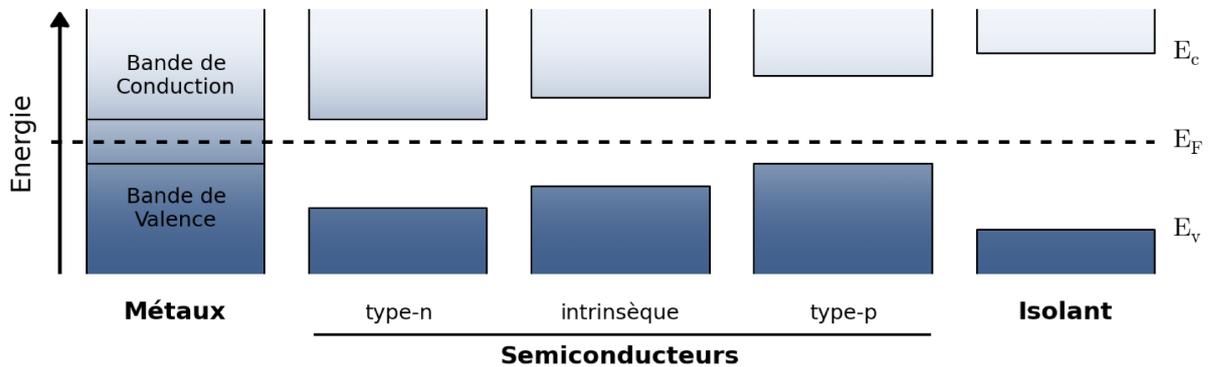


Figure 1.1 – Placement des bandes d'énergie permises de différents types de matériaux. La dégradation de la conductivité depuis les métaux vers les isolants s'explique par l'éloignement du premier niveau de la bande de conduction (E_C) du niveau de Fermi (E_F) qui représente le niveau ayant 50% de chance d'être peuplé. La bande de valence est caractérisée par le dernier niveau peuplé (E_V).

Sous éclairage, les électrons de la bande de valence d'un matériau peuvent absorber l'énergie des photons incidents. Cette énergie peut leur permettre de peupler la bande de conduction, créant ainsi un courant de charges. C'est le phénomène de photoélectricité. La photoénergie minimum nécessaire correspond à la différence d'énergie entre niveaux de valence et de conduction appelée gap de bande ($E_g = E_C - E_V$). Le gap et la position des bords de bande sont caractéristiques d'un matériau. Ces caractéristiques physiques ont une grande importance pour les dispositifs optoélectroniques du fait de leur influence sur le comportement des charges et les bandes d'absorption de la lumière. Dans le cadre d'applications photovoltaïques, il faut donc choisir des matériaux de manière à maximiser la conductivité sous éclairage et l'effet photoélectrique.

1.1.2 Principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques

Le modèle le plus simple pour représenter le fonctionnement d'une cellule solaire est celui d'un générateur de courant branché en parallèle avec une diode [5] (fig. 1.2). Sous illumination, deux courants de charges opposés sont créés et l'on peut ainsi associer une densité nette de courant à la différence de potentiel entre les bornes du dispositif. La couche active des dispositifs photovoltaïques, qui absorbe et transforme l'énergie solaire, doit permettre au courant de circuler. La configuration électronique idéale est celle d'une jonction pn [6] (voir figure 1.3). Un côté de la jonction présente un déficit d'électrons (type-p, chargé positivement) tandis que l'autre présente un excédent d'électrons (type-n, chargé négativement).

Comme représenté sur la figure 1.3, les deux côtés de la jonction sont électriquement neutres. Lorsqu'on les met en contact, la différence de concentration des porteurs de charge de part et d'autre de la jonction induit leur diffusion vers les côtés de charge opposée selon les lois de Fick [7]. Les porteurs se déplaçant par diffusion laissent derrière eux les atomes dopants ionisés, de charge opposée. Les concentrations des charges s'équilibrent au centre de la jonction où elles se recombinent. On appelle cette zone sans charges libres,

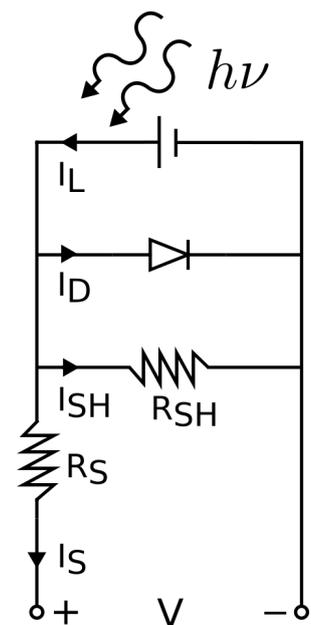


Figure 1.2 – Schéma électrique d'un dispositif photovoltaïque

zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion. Les ions chargés dans la ZCE créent une différence de potentiel qui induit un courant inverse appelé courant de dérive. Chaque électron excité par photoabsorption laisse un vide dans la bande de valence. On associe une charge positive à ce manque d'électron que l'on appelle communément trou. Le photocourant est la part de charges photogénérées participant au courant de dérive. En contrôlant le nombre de charges libres on peut contrôler le photocourant généré. C'est ce qu'on fait des chercheurs du laboratoire Bell en 1954 pour créer la première cellule solaire commercialisable [8]. Cette cellule était en silicium (Si) avec un rendement de 6%.

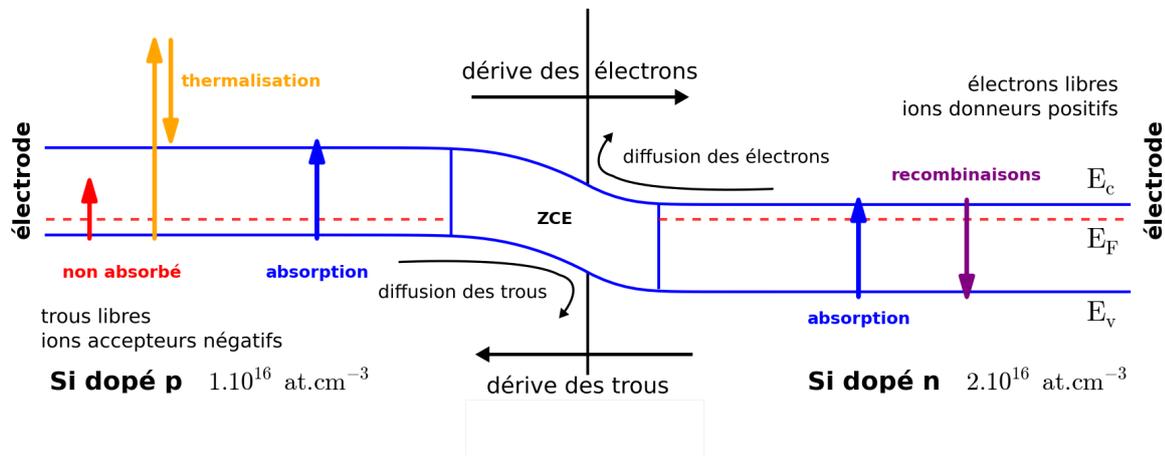


Figure 1.3 – Description schématique du fonctionnement d'une cellule solaire dont la couche active est une homojonction pn en silicium. Les principaux phénomènes photoélectriques sont représentés par des flèches. Les niveaux d'énergies sont le résultat d'un calcul numérique de résolution des équations de Poisson-Boltzmann.

Les différents mécanismes photoélectriques sont également représentés sur la figure 1.3. Dans la couche active, les photons dont l'énergie est plus grande que celle du gap sont absorbés par les électrons de la bande de valence qui passent dans la bande de conduction. Les électrons absorbant une trop grande énergie se dés excitent jusqu'au bord de bande par recombinaisons non-radiatives. Ces pertes énergétiques sont des pertes thermiques correspondant à des vibrations du réseau cristallin (échauffement local) appelés phonons [9]. Les deux milieux de la jonction peuvent être du même matériau (homojonction), cas du silicium ou de matériaux différents (hétérojonction), cas des autres technologies PV. Les charges photogénérées peuvent également se recombiner en émettant un photon.

La dernière étape dans le processus photovoltaïque est la collecte du courant par les électrodes. Les charges libres doivent arriver jusqu'aux électrodes. Le déplacement des charges est affecté par des collisions fréquentes. Ces collisions proviennent principalement de la présence d'impuretés et des interactions avec les phonons [10]. La mobilité des charges est donc affectée par le dopage et détériorée par la température. La structure électronique des contacts est choisie de sorte que les barrières de potentiel de part et d'autre de l'interface ne bloquent pas les porteurs (contact ohmique) [11]. La différence d'énergie nécessaire au transfert des charges de la couche active aux électrodes constitue également une perte d'énergie à minimiser. L'électrode en face avant est donc sous la forme d'une grille ou transparente pour laisser passer le maximum de lumière. Les électrodes sont généralement métalliques, elles s'oxydent à l'air ce qui diminue les performances du dispositif. Pour minimiser la dégradation des performances on encapsule le module photovoltaïque, traditionnellement dans de l'éthylène-acétate de vinyle (EVA) [12] mais on peut également utiliser d'autres approches pour augmenter la durée de vie des modules. On note notamment la réalisation de structures inverse des cellules organiques qui prévient l'oxydation de la cathode [13].

On peut utiliser des couches additionnelles afin d'augmenter les performances de la cellule. Pour concentrer la lumière dans la couche active on peut utiliser un traitement antireflets et/ou un réflecteur arrière pour limiter la réflexion et la transmission du dispositif [14]. On peut également ajouter un espaceur optique pour accorder les dimensions de la cellule aux longueurs d'onde optique incidentes. Mais bien souvent cette approche complexifie la fabrication pour une trop faible amélioration de la collecte des photons [15]. Des couches interfaciales [16] permettent d'améliorer les contacts avec un meilleur alignement des niveaux électroniques en limitant les recombinaisons à l'interface et en permettant de réduire le courant d'obscurité qui est le courant électrique présent dans le dispositif en l'absence d'éclairage.

Dans le cas de niveaux électroniques de type moléculaire comme c'est le cas pour les polymères conducteurs et les nanostructures confinées, l'électron et son trou sont attirés électrostatiquement pour former une paire appelée exciton [17]. Les excitons ont une durée de vie limitée. Ils peuvent se recombiner en réémettant de l'énergie (recombinaisons radiatives). Pour obtenir des charges libres participant au photocourant il faut donc empêcher les recombinaisons des excitons. Les excitons diffusent dans la couche. On crée des charges libres participant au photocourant en dissociant les excitons à la ZCE si la différence de potentiel entre les deux milieux est plus grande que l'énergie coulombienne E_b liant les deux charges [18]. Les excitons générés contribuent donc au photocourant à condition qu'ils se maintiennent suffisamment longtemps pour atteindre la ZCE. Il faut donc créer les excitons à une distance plus faible de la ZCE que leur longueur de diffusion. La longueur de diffusion des excitons dépend de leur durée de vie et de la permittivité diélectrique du matériau. La permittivité diélectrique décrit la réponse d'un milieu à un champ électrique appliqué [19]. C'est une notion très importante pour les applications optoélectroniques. Elle est directement reliée à l'indice de réfraction qui décrit la vitesse de propagation de la lumière dans un matériau. Une permittivité élevée indique une conductivité élevée, une forte absorption et une dissociation aisée des excitons et dans le cas d'une application photovoltaïque on cherchera à la maximiser. Après cette brève description d'une structure d'une cellule solaire PV, nous allons présenter le fonctionnement théorique de ces dispositifs à l'aide de modèles simples pour expliciter les différents phénomènes physiques influant sur le rendement de conversion.

1.1.3 Caractéristiques photovoltaïques et rendement de conversion

Pour évaluer les performances d'une cellule solaire, on étudie son comportement en courant-tension (I-V). L'efficacité d'une cellule solaire est égale au rapport de la puissance électrique émise sur la puissance optique reçue. Différents paramètres permettent de déterminer l'efficacité limite d'une cellule solaire. Les caractéristiques photovoltaïques décrivent la puissance photogénérée.

Les performances d'une cellule solaire sont évaluées depuis l'équation de la diode [20] qui modélise son comportement courant-tension à température T_c .

$$(1.1) \quad J = \frac{R_p}{R_s + R_p} \left\{ J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - JR_s)}{nk_B T_c} \right) - 1 \right] + \frac{V}{R_p} \right\} - J_{sc}$$

R_p - résistance de shunt [$\Omega.m^2$]

R_s - résistance série [$\Omega.m^2$]

J_0 - courant de saturation [$A.m^{-2}$]

[1.3]

V - potentiel appliqué entre les bornes [V]

n - facteur d'idéalité [0 - 1]

T_c - température de la cellule [K]

J_{sc} - courant de court circuit [$A.m^{-2}$]

[1.4]

Les calculs développés supposent que le facteur d'idéalité de la diode vaut $n = 1$, que la résistance

de shunt R_p tend vers l'infini et que l'on néglige la résistance série R_s . On exprime ainsi J selon l'équation de la diode idéale :

$$(1.2) \quad J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T_c}\right) - 1 \right] - J_{sc}$$

J_0 - courant de saturation [$A.m^{-2}$] [1.3]

V - tension appliqué [V]

T_c - température de la cellule [K]

J_{sc} - courant de court circuit [$A.m^{-2}$] [1.4]

On souhaite obtenir la valeur maximale de l'efficacité de conversion photovoltaïque. On obtient cette valeur au point de puissance maximale $P_m = J_m \times V_m$ où le courant et la tension sont maximales.

Le paramètre qui va influencer sur le comportement courant-tension est le courant de saturation J_0 qui dépend des recombinaisons à l'intérieur de la cellule [21]. On simplifie en considérant que ce courant résulte des recombinaisons radiatives. Ces recombinaisons conduisent la cellule à rayonner comme un corps noir [22] pour $E > E_g$. La cellule se comportant comme un corps blanc (réflexion totale, pas d'absorption) pour $E < E_g$.

$$(1.3) \quad J_0 = q \times \frac{2\pi}{c^2 h^3} \int_{E_g}^{\infty} \frac{E^2}{\exp(E/k_B T_c) - 1} dE$$

E_g - gap de bande de la couche active [eV]

T_c - température de la cellule [K]

La première des caractéristiques photovoltaïques est le courant de court-circuit J_{sc} disponible hors tension ($V = 0$). J_{sc} est lié au nombre de charges produite par la réponse photovoltaïque d'une cellule sous éclairage. Ce paramètre varie peu pour un matériau donné car le nombre d'électrons disponibles à l'excitation est spécifique aux atomes des matériaux utilisés.

$$(1.4) \quad J_{sc} = q \int EQE(\lambda) \times b_s(\lambda) \times \frac{\lambda}{hc} d\lambda$$

EQE - rendement quantique externe [0 - 1] [1.5]

b_s - irradiance solaire [$W.m^{-2}.nm^{-1}$]

Le rendement quantique externe (EQE) représente la réponse photovoltaïque d'un matériau. C'est le nombre de porteurs de charge collectés par la cellule par photon incident [23]. Tandis que le rendement quantique interne (IQE) est le nombre de charges collectées par photon incident absorbé. Le rendement quantique EQE est défini comme le produit des différents rendements des mécanismes du fonctionnement photovoltaïque. Ces rendements sont le taux d'absorption, de diffusion des excitons, de leur dissociation, de transport des charges générées et de leur collecte. On utilise l'EQE pour dériver les caractéristiques photovoltaïques d'une cellule solaire. L'EQE des cellules silicium est proche du taux d'absorption, pour les cellules organiques, l'EQE plus faible car la longueur de diffusion des excitons est plus petite. De manière générale, pour des cellules à hétérojonctions on peut écrire :

$$(1.5) \quad EQE = \eta_{abs} \times \eta_{diff} \times \eta_{diss} \times \eta_{trans} \times \eta_{coll}$$

$$(1.6) \quad IQE = EQE / \eta_{abs}$$

- η_{abs} - taux d'absorption, génération des charges [0 - 1]
 η_{diff} - taux de diffusion des charges jusqu'à la ZCE [0 - 1]
 η_{diss} - création de charges libres à la ZCE [0 - 1]
 η_{trans} - taux de transport des charges libres jusqu'aux électrodes [0 - 1]
 η_{coll} - taux de collecte aux électrodes [0 - 1]

Une autre caractéristique photovoltaïque est la tension de circuit ouvert V_{oc} qui est la tension délivrée par la cellule sans courant. On considère que la cellule se comporte comme une diode idéale avec un facteur de qualité de 1. Ce paramètre dépend des positions des niveaux de valence et de conduction. Le V_{oc} est principalement détérioré par les transitions non-radiatives qui réduisent l'énergie des électrons excités (thermalisation) ce qui réduit J_0 .

$$(1.7) \quad V_{oc} = \frac{k_B T_c}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right)$$

- T_c - température de la cellule [K]
 J_{sc} - courant de court circuit [A.m⁻²] [1.4]
 J_0 - courant de saturation [A.m⁻²] [1.3]

Le facteur de forme $FF = P_m/P_{out}$ est l'écart par rapport à la courbe I-V optimale. Cet écart provient de la déviation par rapport aux taux optimaux d'injection de porteurs dans les électrodes. FF est donc relié aux taux η_{diff} , η_{diss} , η_{trans} , η_{coll} . Ces taux sont abaissés par des pertes parasites telles que les courants de fuite aux interfaces entre matériaux du dispositifs [5]. La troisième caractéristique photovoltaïque, FF est donc aussi un indicateur de la morphologie du mélange des cellules à hétérojonctions.

$$(1.8) \quad FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

- J_m - courant au point de puissance maximale [A.m⁻²]
 V_m - tension au point de puissance maximale [V]
 J_{sc} - courant de court circuit [A.m⁻²] [1.4]
 V_{oc} - courant de court circuit [V] [1.7]

Le courant J_m et la tension V_m au point de puissance maximale P_m doivent être évalués par un calcul variationnel. Il est plus aisé de calculer le facteur de forme directement :

$$(1.9) \quad FF = \left(\frac{qV_{oc}/k_B T_c - \ln(1 + qV_{oc}/k_B T_c)}{1 + qV_{oc}/k_B T_c} \right) \left(\frac{1 + J_{sc} R_s}{V_{oc}} \right)$$

- V_{oc} - courant de court circuit [W/m²/nm] [1.7]
 T_c - température de la cellule [K]
 J_{sc} - courant de court circuit [W/m²/nm] [1.4]

On rappelle que R_s est négligé. Le rendement maximal de conversion de l'énergie solaire η d'une cellule solaire est défini par le maximum de puissance fournie $P_m = J_m \times V_m$ sur la puissance en entrée P_{in} . En utilisant la formulation de l'équation 1.8 on l'exprime selon :

$$(1.10) \quad \eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$$

J_{sc} - courant de court circuit [W/m²/nm] [1.4]

V_{oc} - voltage de court circuit [V] [1.7]

FF - facteur de forme [0 - 1] [1.8]

P_{in} - puissance lumineuse incidente [W/m²]

Les caractéristiques PV des cellules records sont homologuées notamment par l'organisme NREL (National Renewable Energy Laboratory). Pour les comparer quantitativement, elles sont mesurées en utilisant le spectre d'irradiance solaire de référence ASTM173-AM1.5G^d qui représente l'illumination solaire de la surface terrestre par temps dégagé (fig. 1.4). Ce spectre est normalisé de telle façon que l'irradiance totale, également appelée constante solaire soit $P_{in} = 1000.4 \text{ W/m}^2$. Les éléments conditionnant l'efficacité du fonctionnement de la cellule pour un spectre lumineux incident b_s sont la température de la cellule T_c , le rendement quantique EQE et le gap de bande E_g . Sauf mentionné explicitement, on considère la cellule à température ambiante $T_c = 298 \text{ K}$.

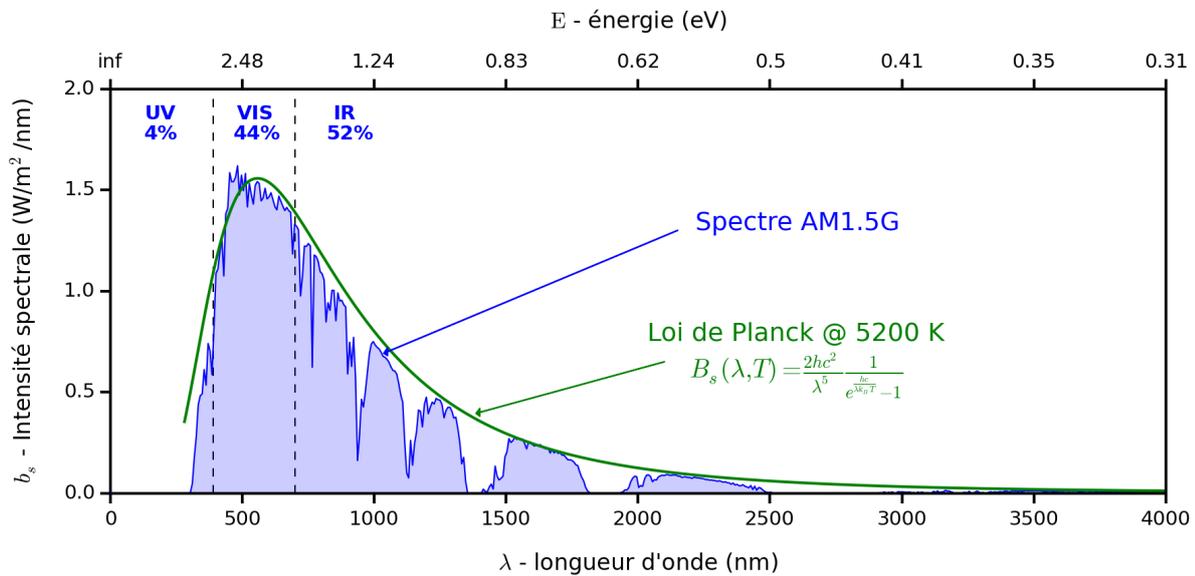


Figure 1.4 – Spectre solaire de l'irradiance perçue à la surface terrestre (AM1.5G) et spectre d'émission d'un corps noir correspondant à une température de 5200 K. La part correspondante aux différents domaines spectraux est également indiquée.

Pour modéliser l'intensité lumineuse incidente b_s sur la cellule on peut soit utiliser un spectre solaire normalisé, soit considérer le soleil comme étant un corps noir rayonnant à température $T_s = 5960 \text{ K}$ [22]. On utilise le spectre d'irradiance AM1.5G par défaut mais il n'est pas rare de voir ce spectre approximé par celui d'un corps noir de température $T_s \simeq 5200\text{K}$ comme représenté sur la figure 1.4. On abaisse la température du corps noir pour tenir compte de l'atténuation du rayonnement dans l'atmosphère. On observe sur la figure 1.4 que le spectre solaire couvre un grand domaine de longueur d'onde allant de 280 nm à 4000 nm. L'irradiance maximale se situe dans le domaine du visible et l'intensité passée 2500 nm est très faible. Les domaines de longueurs d'ondes du visible (VIS) et du proche infrarouge (NIR) concentrent $\sim 95\%$ de la lumière incidente, ces plages spectrales nous intéressent donc particulièrement pour obtenir un rendement de conversion photovoltaïque élevé. Il est toutefois impossible de convertir

^d. Spectres solaires de référence

l'intégralité du rayonnement incident, comme nous allons le montrer dans la suite.

1.1.4 Limite théorique du rendement de conversion

Le rendement de conversion a une limite théorique correspondant à une configuration optimale. Suivant le matériau de la couche active on absorbe différentes parties du spectre solaire ce qui produit des efficacités différentes. Il existe donc un matériau dont le gap de bande E_g est optimal. On illustre ce point avec la limite de Shockley- Queisser (SQ) [24] également appelé modèle du bilan détaillé. Comme évoqué précédemment, ce modèle représente le comportement électrique de la cellule comme celui d'une diode. La formulation actuelle a été publiée pour le cas des cellules silicium [25]. Pour illustrer notre propos nous cherchons donc à évaluer le rendement maximum d'une cellule en silicium de gap $E_g = 1.12$ eV.

Pour calculer le rendement maximal on se sert des équations présentées dans la section 1.1.3 en ajoutant certaines conditions :

1. pas de réflexion sur la cellule, toute la lumière est transmise à la couche active
2. les photons d'énergie $E > E_g$ produisent une charge libre, les autres ne sont pas absorbés
3. toutes les charges libres sont collectées et produisent un potentiel qV

Les deux premières conditions permettent d'établir la réflexion R , la transmission T et l'absorption A de la cellule. La première condition énonce $R = 0$. Le profil d'absorption est fixé par la deuxième condition et l'on obtient le spectre RTA de la figure 1.5 en appliquant la relation $T = 1 - R - A$. La réflexion et la transmission échangent leur profils si l'on considère une réflexion arrière parfaite.

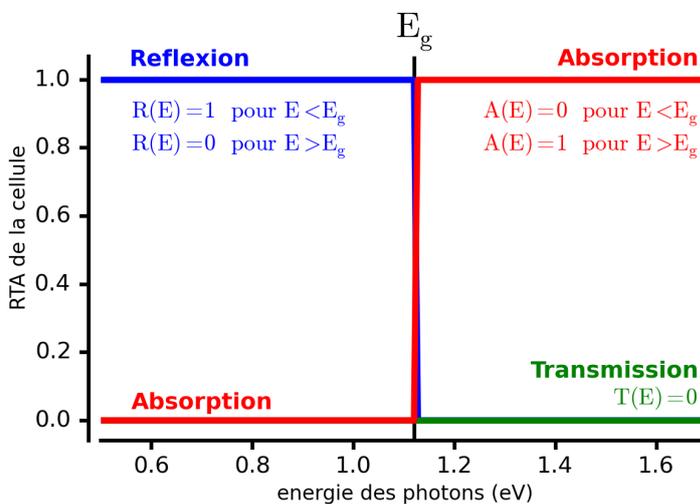


Figure 1.5

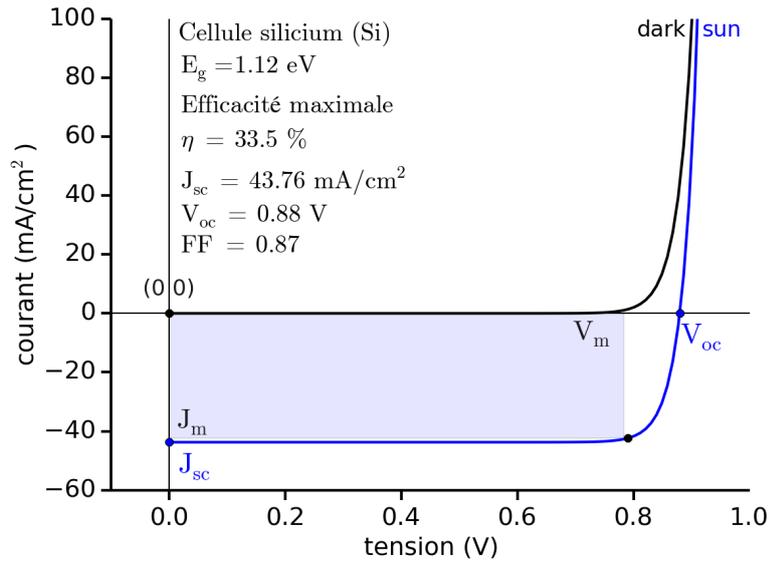
Reflexion, transmission et absorption d'une cellule solaire idéale selon le modèle de Shockley-Queisser : exemple du silicium de gap de bande $E_g = 1.11$ eV. Il n'y a pas de réflexion et la cellule ne transmet pas de photons d'énergie supérieure à E_g car toute l'énergie est absorbée par la couche active. La relation reliant ces trois grandeurs est $A = 1 - R - T$.

On néglige les recombinaisons non-radiatives (recombinaisons Auger, de surface, par collision avec des phonons, etc.). Comme tous les photons absorbés produisent une charge libre, $\eta_{diff} = \eta_{diss} = 1$. La troisième condition énoncent que toutes les charges sont collectées donc $\eta_{trans} = \eta_{coll} = 1$. Le rendement quantique d'après l'équation 1.5 se simplifie avec la troisième condition et devient $EQE(E) = A(E)$. On peut donc calculer la courbe I-V, les caractéristiques photovoltaïques ainsi que le rendement maximal de la cellule silicium (représentés sur la figure 1.6).

La seule variable d'entrée dans le modèle de Shockley-Queisser est le gap de bande E_g , spécifique d'un matériau. Le courant de court-circuit J_{sc} et la tension de circuit ouvert V_{oc} sont tous les

Figure 1.6

Comportement courant-tension d'une cellule homojonction à température ambiante dans l'obscurité (dark) et au soleil (sun). La limite d'efficacité photovoltaïque de Shokley-Queisser et les caractéristiques idéales associées sont indiquées dans le cas du silicium. La puissance photovoltaïque maximale disponible est représentée par la zone bleutée.



deux à maximiser pour obtenir une puissance photoélectrique maximale. Ces deux paramètres varient inversement avec E_g (figures 1.7a et 1.7b). Le compromis sur ces deux critères permet de déterminer le point de puissance maximal d'un matériau de gap idéal $E_{g,SQ}$, ce qui définit également le facteur de forme FF optimum (figure 1.7c). Ces phénomènes constituent la limite de Shockley-Queisser qui conduit au rendement maximal d'une cellule solaire homojonction de $\eta_{SQ} = 33.8 \%$ pour un matériau de gap $E_{g,SQ} = 1.35 \text{ eV}$ (figure 1.7d). Les matériaux semiconducteurs ayant un gap proche sont le silicium Si (1.12 eV), l'arséniure de gallium GaAs (1.425 eV), le disulfure de cuivre indium CuInS_2 (CIS, 1.5 eV) et le tellure de Cadmium CdTe (1.55 eV). C'est pourquoi ces matériaux sont utilisés dans la fabrication de cellules solaires.

Le modèle SQ propose une vision simplifiée du fonctionnement idéal d'une cellule solaire. La première limitation pratique est due au fait que la lumière incidente est partiellement réfléchiée en face avant et donc la puissance transmise à la couche active n'est pas de 100%. Dans ce contexte, de nombreuses études sont menées pour améliorer la transparence des électrodes [26]. Ensuite l'absorption de la couche active n'est pas forcément de 100%. Comme nous le verrons par la suite, le spectre RTA réel est très différent du spectre de la figure 1.5. Ces aspects ont un fort impact sur l'EQE et rendent difficile d'approcher la limite SQ. On s'intéresse maintenant à la part principale des pertes limitant l'efficacité maximale η_{SQ} pour évaluer quelles sont les limitations à lever selon les matériaux utilisés (i.e en fonction du gap de bande). Ces pertes sont normalisées à la puissance lumineuse incidente.

1.1.5 Quantification des pertes

Nous avons vu l'évolution des caractéristiques et de l'efficacité photovoltaïque idéales sur la figure 1.7. Nous évaluons à présent la part des pertes évoquées afin d'en quantifier leurs effets et d'observer leur impact sur le fonctionnement photovoltaïque d'une cellule solaire d'un matériau de gap E_g optimal fixé de 1.346 eV (fig. 1.8).

On considère d'abord la perte d'absorption qui est la fraction de puissance incidente non absorbée (et donc non collectée) par la cellule. Les photons perdus sont ceux dont l'énergie est plus petite que le gap de bande du matériau utilisé (en rouge sur les figures 1.8 et 1.9).

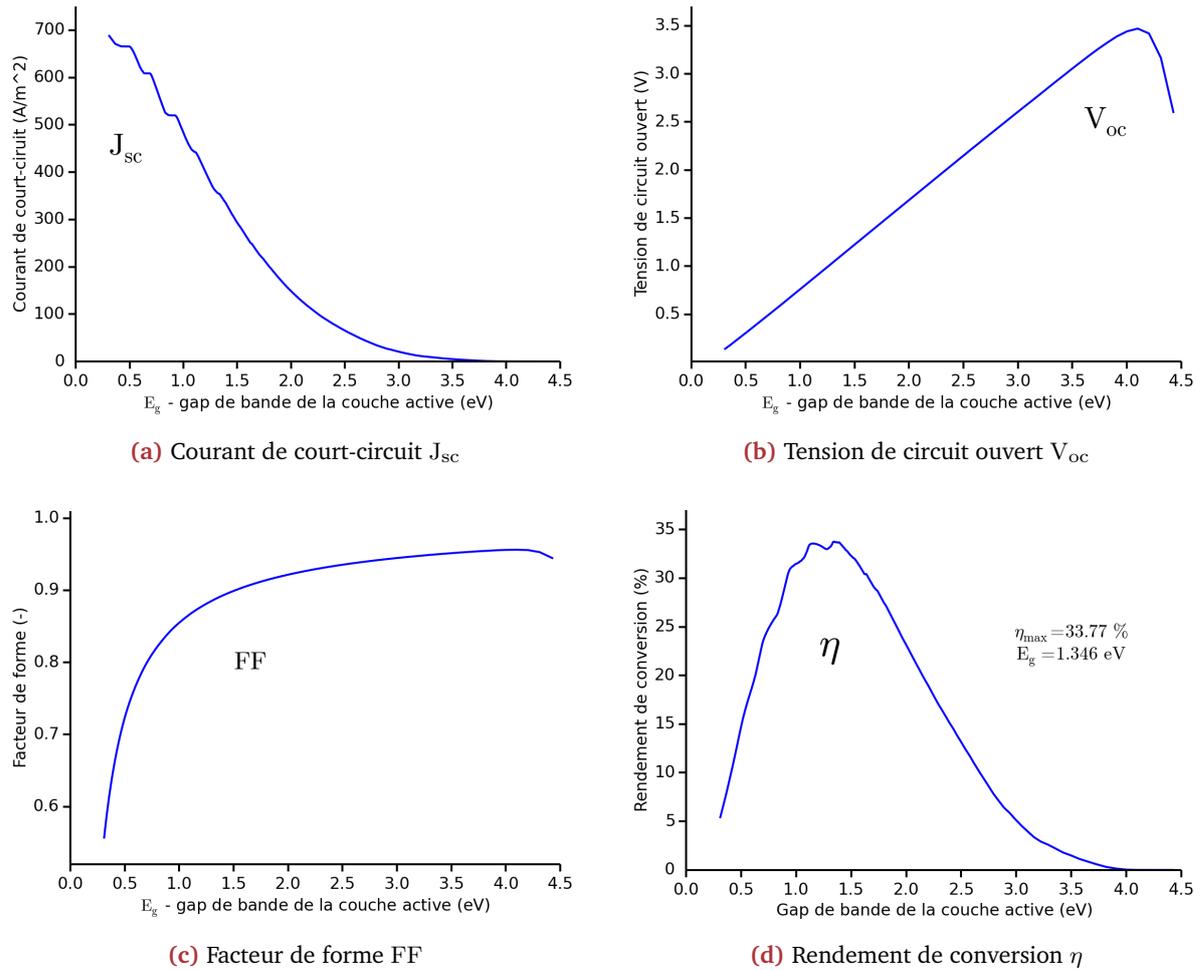


Figure 1.7 – Caractéristiques idéales (IQE = 100%) d’une cellule solaire homojonction en fonction du gap de bande de la couche active selon le modèle de Shockley-Queisser (SQ) ou modèle du bilan détaillé. Les caractéristiques de la limite SQ sont indiquées.

$$(1.11) \quad P_{abs} = \int_0^{E_g} E \times b_s(E) dE$$

E_g - gap de bande de la couche active [eV]
 b_s - irradiance solaire [$\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$]

On s’intéresse ensuite aux pertes par thermalisation. Comme on ne considère pas ici les recombinaisons non-radiatives, tous les électrons excités au dessus de E_g sont perdus (en violet sur les figures 1.8 et 1.9).

$$(1.12) \quad P_{therm} = \int_{E_g}^{\infty} (E - E_g) \times b_s(E) dE$$

E_g - gap de bande de la couche active [eV]
 b_s - irradiance solaire [$\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$]

Les autres pertes de courant du modèle du bilan détaillé proviennent des recombinaisons radiatives (inévitables) [27]. On détermine les pertes radiatives comme étant des recombinaisons de

charges libres. Les charges libres peuvent se recombiner radiativement en émettant des photons d'énergie E_g qui seront, pour la plupart, perdus. Le nombre de charges libres se recombinant est donné par le nombre de charges photogénérées moins le nombre de charges au point de puissance maximale (en jaune sur les figures 1.8 et 1.9).

$$(1.13) \quad P_{\text{rad}} = E_g/q \times (J_{\text{sc}} - J_{\text{m}})$$

E_g - gap de bande de la couche active [eV]
 J_{sc} - courant de court circuit [A.m^{-2}]
 J_{m} - courant au point de puissance maximale [A.m^{-2}] [1.4]

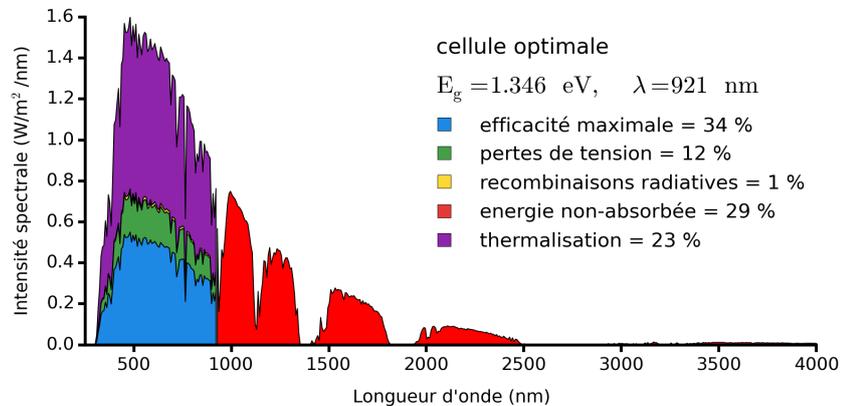
Théoriquement la cellule peut délivrer une tension équivalente à E_g mais comme il y a des pertes du fait de la séparation des charges à la ZCE, la tension qV effectivement délivrée aux électrodes est moindre. Le minimum de pertes de tension est déduit de la tension délivrée au point de puissance maximale (en vert sur les figures 1.8 et 1.9).

$$(1.14) \quad P_{\text{volt}} = J_{\text{m}} \times (E_g/q - V_{\text{m}})$$

J_{m} - courant au point de puissance maximale [A.m^{-2}]
 E_g - gap de bande de la couche active [eV]
 V_{m} - tension au point de puissance maximale [V]

Une fois les pertes déterminées, on peut les représenter sur le spectre AM1.5G pour mieux visualiser quelles sont les parties du spectre pour lesquelles on pourra améliorer l'effet photovoltaïque. On reporte sur la figure 1.8) les pertes minimales correspondant à l'efficacité limite η_{SQ} .

Figure 1.8
 Bilan détaillé des rendements et pertes d'une cellule solaire selon la limite de Shokley-Queisser reporté sur le spectre d'irradiance solaire terrestre (spectre AM1.5G normalisé)



Pour résumer, les principaux phénomènes limitant la photoconversion dans la couche active sont la non-absorption des photons d'énergie plus basse que l'énergie de gap de bande (rouge) et les pertes thermiques dues à la relaxation des charges vers les bords de bandes (violet). Les pertes de tension et les recombinaisons radiatives (vert et jaune respectivement) sont inévitables, il est difficile de les minimiser. L'évolution de la part des pertes est représentée sur la figure 1.9. Si l'on utilise un matériau de plus petit gap, les pertes par thermalisation augmentent ainsi que les pertes radiatives et de potentiel. Par contre, si on utilise un matériau de gap plus élevé, l'absorption diminue. Cela donne une indication sur les phénomènes limitants d'une cellule d'un matériau donné.

Pour augmenter les performances d'une cellule et atteindre la limite SQ, il faut réussir à minimiser ces pertes. Différentes technologies photovoltaïques se sont développées pour limiter les pertes afin d'approcher ou même dépasser la limite SQ. Le tableau des records d'efficacité des principales

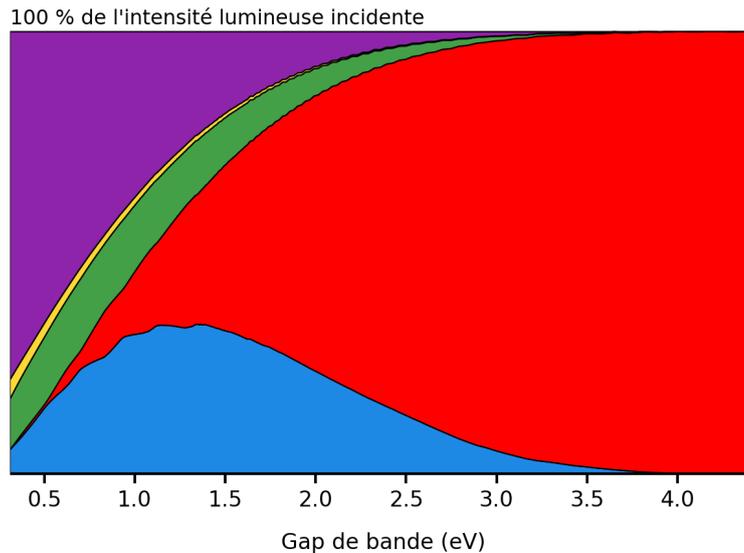


Figure 1.9
Efficacité maximale et pertes minimales d'une cellule solaire homojonction en fonction du gap de bande de la couche active selon l'approximation du bilan détaillé de Shockley-Queisser (SQ).

technologies photovoltaïques du NREL^e permet d'avoir une vision globale des meilleurs résultats obtenus en laboratoire. On s'appuie sur les résultats présentés précédemment pour illustrer les différentes voies d'amélioration du rendement de conversion.

1.2 Voies d'amélioration du rendement de conversion

Pour atteindre la limite de Shockley-Queisser il faut améliorer la structure de la diode et chercher à augmenter les caractéristiques photovoltaïques. Les matériaux utilisés doivent également permettre d'approcher le gap $E_{g,SQ}$ optimum. Il faut également maximiser l'IQE en diminuant les courants de fuites pour réduire la résistance interne de la cellule. Le dernier point à considérer est la minimisation des pertes évoquées précédemment. Différentes approches technologiques ont été développées pour minimiser spécifiquement chacun des processus limitants.

Dans cette section, on décrit les différentes stratégies existantes d'augmentation du rendement de conversion de l'énergie solaire qui expliquent le développement des différentes technologies du domaine. On définit ensuite les trois différentes générations de cellules et l'on s'appuie sur les performances records des cellules de dernières générations pour déterminer les directions de développement qui nous paraissent intéressantes.

1.2.1 Stratégies pour dépasser la limite de Shockley-Queisser

Approches optiques et photoniques

Afin d'améliorer les performances des cellules on peut tout d'abord considérer les aspects optiques de l'empilement de couches constituant la cellule solaire. Une première possibilité est d'augmenter la densité du champ électromagnétique dans le matériau actif, ce qui va augmenter la photogénération des excitons J_{sc} via l'augmentation du taux d'absorption. Comme nous l'avons indiqué précédemment (paragraphe 1.1.2), on peut minimiser la réflexion sur la cellule pour qu'un maximum d'intensité lumineuse soit transmis à la couche active et aussi mettre un réflecteur arrière pour se rapprocher du profil RTA idéal de la limite SQ (figure 1.5). Les processus

^e. Dernière version du graphique des cellule records du NREL

d'optimisation optique vont donc chercher à diminuer la réflexion sur la cellule et la transmission de lumière après la couche active pour augmenter l'absorption dans les zones de création de charges [28]. L'optimisation des épaisseurs de chaque couche composant une structure en couche mince (e.g. cellules solaires organiques) est également une approche optique qui va dans le même sens que celles précédemment citées.

L'indice de réfraction complexe des matériaux et, en particulier le coefficient d'extinction, dépend de la longueur d'onde. Des photons infrarouges (IR) sont atténués exponentiellement sur des profondeurs plus grandes que les photons ultraviolet (UV) selon la loi de Beer-Lambert. De même, des photons de même énergie sont absorbés moins efficacement dans les matériaux de faible gap que dans les matériaux de gap élevé. Comme les effets optiques sont optimisés pour un photon d'énergie fixe, on va chercher à obtenir un gradient adapté à toutes les longueurs d'onde [29]. On peut soit modifier les dimensions de la couche optique, soit son indice de réfraction. La configuration de Bragg multiplie les couches optiques de dimensions fixées afin de maximiser la réflectivité. Les miroirs de Bragg sont les miroirs les plus souvent utilisés comme réflecteurs arrière [30]. On peut également utiliser des miroirs métalliques d'épaisseur déterminée pour former des résonances de type Fabry-Pérot [31] (fig. 1.10b).

On peut également chercher à augmenter le trajet lumineux dans la couche active pour augmenter l'absorption. Une augmentation de l'épaisseur de la couche va induire une hausse des recombinaisons (et des coûts) que l'on cherche à éviter. On cherche donc d'autres techniques telles que la texturation en face avant et/ou en face arrière de la cellule donnant lieu à des phénomènes de diffraction de la lumière. On peut ainsi fabriquer soit des structures ordonnées, périodiques, dont les dimensions sont optimisées aux longueurs d'onde de travail pour concentrer l'intensité lumineuse (fig. 1.10c). Soit utiliser une rugosité aléatoire (fig. 1.10d). Dans ce cas, la cellule se rapproche alors du fonctionnement d'un corps noir et l'absorption augmente. La technique de texturation de surface est à l'origine du silicium "noir" [32] qui est intéressant pour créer de très bonnes couches antireflets.

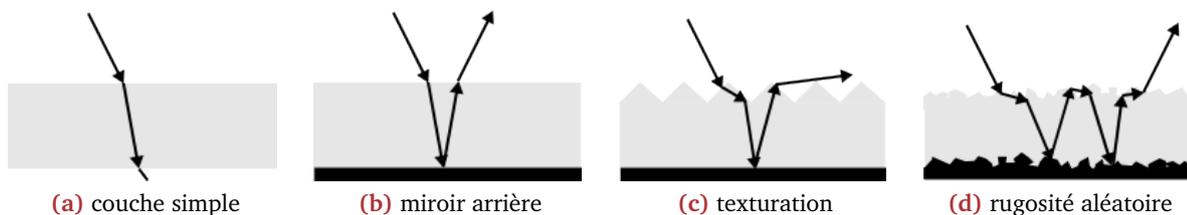


Figure 1.10 – Stratégies d'augmentation de l'absorption dans la couche active en augmentant le chemin optique avec un miroir et de la texturation.

Si l'on arrive à obtenir une succession périodique de régions de différents indices de réfraction espacés à des dimensions de l'ordre des longueurs d'ondes des photons incidents, on peut réaliser ce qu'on appelle un cristal photonique [33]. Cette configuration peut être obtenue par nanotexturation (fig. 1.10c) [34] ou en incorporant des nanostructures ordonnées (fig. 1.11). Un cristal photonique présente un profil de potentiel périodique ce qui crée un gap de bande photonique qui va absorber ou réfléchir la lumière selon la longueur d'onde. En optimisant les dimensions on peut alors rediriger les photons non- absorbés dans la couche (fig. 1.11a).

De plus, si l'on utilise des nanoparticules métalliques on peut également utiliser des effets plasmoniques d'exaltation des champs [35]. Un plasmon est une excitation collective et localisée des électrons de conduction à l'interface entre un métal et un diélectrique. Le champ électromagnétique est alors exalté au voisinage de la nanoparticule [36] ce qui augmente l'absorption de cette région (fig. 1.11b). La taille et la forme des nanoparticules sont les paramètres qui déterminent l'efficacité du couplage plasmonique, plus les particules sont petites et plus l'exaltation

est élevée. Néanmoins de trop petites dimensions augmentent également les pertes ohmiques [37] ; il y a donc un compromis à trouver quand à la nature, la taille, la forme et la position des nanoparticules dans la couche.

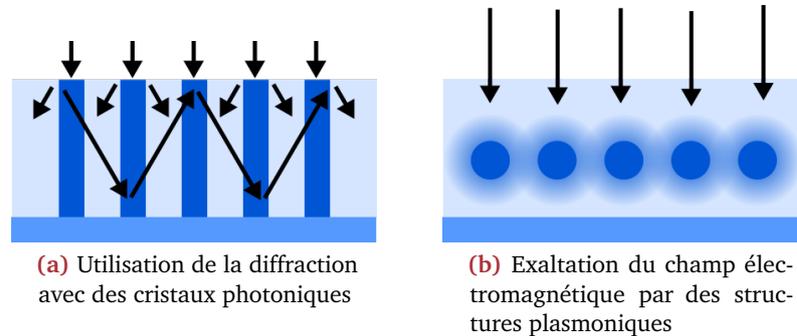


Figure 1.11 – Utilisation de cristaux photoniques et d'effets plasmoniques pour augmenter la concentration lumineuse au sein de la couche active.

Par ailleurs, on peut également concentrer la lumière incidente (en théorie jusqu'à X45000) dans le but d'augmenter le rendement en proportion. Les cellules à concentrateurs sont déjà beaucoup utilisées, car cela permet de réduire la surface effective et donc de diminuer les coûts. Les centrales solaires au sol utilisent ces dispositifs (CPV ou HCPV). Pour focaliser la lumière sur le module on utilise des lentilles de Fresnel (fig. 1.12b) ou des miroirs paraboliques [38] (fig. 1.12a). On peut encore améliorer la focalisation en utilisant un système de suivi de la position du soleil pour qu'il soit en incidence normale le plus longtemps possible [39]. Avec un concentrateur, l'augmentation du rendement est néanmoins limitée du fait de l'augmentation de température de la cellule qui augmente le courant d'obscurité [40]. Une autre façon d'augmenter la densité de l'intensité lumineuse dans la couche active est la gestion de son anisotropie [41]. La gestion de la diffusion anisotrope peut théoriquement donner les mêmes augmentations de rendement que les concentrateurs. Faire des cellules rayonnant isotropiquement [42] dans la direction du soleil permet de collecter le maximum de lumière émise par recombinaisons radiatives mais sans pour cela éliminer les pertes non-radiatives. La limite SQ (i.e. pour une homojonction) avec concentrateur est de 43% [43].

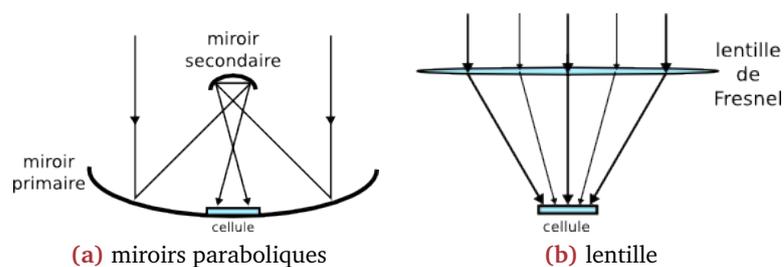


Figure 1.12 – Schéma de la disposition des deux grands types de concentrateurs solaires : avec des miroirs et des lentilles.

Cellules multijonctions

Les cellules tandems ou multijonctions permettent de regrouper plusieurs cellules de semiconducteurs III-V adaptées aux photons de différente énergie dans un même dispositif [44]. Les photons UV d'énergie élevée sont absorbés rapidement près de la surface de la couche. Les photons de basse énergie ne sont pas absorbés et se propagent plus loin dans la cellule. Il faut donc connecter une sous-cellule pour capter ces photons. La connexion se fait généralement en série avec des barrières tunnel. Néanmoins le phénomène d'augmentation de l'efficacité avec l'ajout de sous-

cellules a une limite appelée limite thermodynamique ultime. La première cause de cette limite est une limite pratique. Les charges se recombinent sur les défauts de surface qui agissent comme des pièges de recombinaison. Comme on multiplie les interfaces, on multiplie les courants de fuites aux interfaces. On peut toutefois faire en sorte que les couches entre les sous-cellules soient choisies de sorte qu'elles jouent le rôle de miroir pour les photons d'énergie supérieure au gap. Cela permet de réduire les recombinaisons radiatives. La figure 1.13 présentent schématiquement ces aspects sur une multijonction à quatre sous- cellules dont le rendement limite est de 53.6% sans miroir et 54% avec miroir. Dans le cas d'une cellule multijonctions finie, son efficacité est maximisée en cherchant les gaps de bande idéaux de chacune des sous-cellules. Cette efficacité limite est obtenue pour des matériaux de gaps 2.13/1.55/1.13/0.71 eV [45].

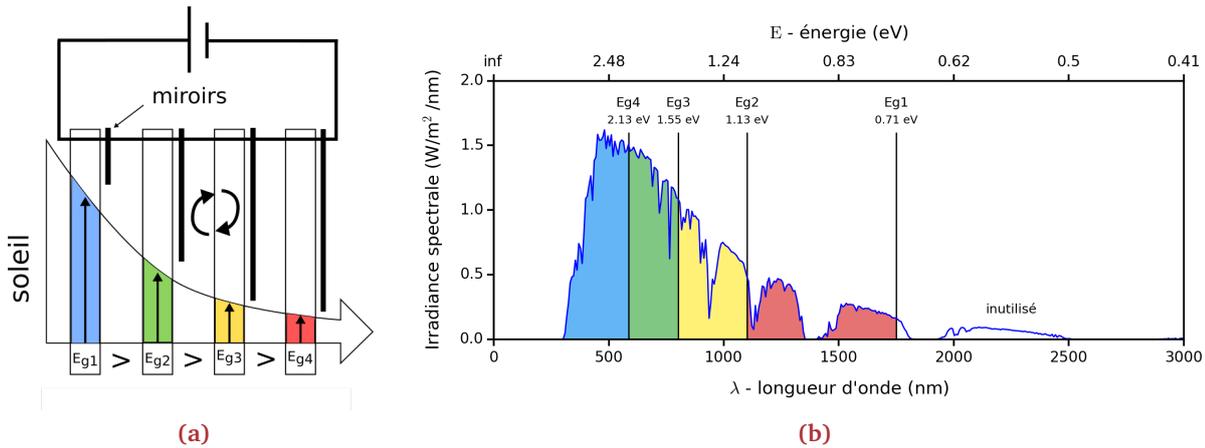


Figure 1.13 – Schéma simplifié de fonctionnement des cellules solaires multijonctions (a) et représentation de la fraction d'irradiance captée par chaque sous-cellule de matériau de gap optimal des calculs de Martí et Araújo [45] dans le cas de quatre sous-cellules (b).

Pour déterminer la limite ultime on considère un nombre infini de sous-cellules et donc un EQE de 100% sur l'ensemble du spectre solaire [45]. La limite thermodynamique est alors obtenue en intégrant V_m comme nous l'avons fait dans le cas de la limite SQ. On peut également maximiser V_m au travers de T_c ce qui équivaut à trouver la température et donc la concentration optimale correspondante. Dans ce cas là, on minimise l'entropie d'une machine de Carnot, V_m étant obtenu quand l'absorption et les pertes se compensent ($J(V, T_c) = 0$) [46]. La limite thermodynamique est alors de 64.9% [47] et de 86.8% si on ajoute un concentrateur. Ce type de cellule est déjà utilisé pour atteindre les plus hauts records d'efficacité pour quatre sous-cellules ou plus qui est, en mars 2015 [48], de 36.7% pour une cellule sans concentrateur et de 46% pour une cellule avec concentrateur. Les procédés de fabrication des cellules III-V (principalement l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) ou aux hybrides (HVPE) mais également l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), en phase liquide (LPE) ou encore le dépôt de couches atomiques (ALD)) sont chers et la multiplication des sous-cellules rend ces modules photovoltaïques, de haut rendement, intéressants pour le moment pour des applications à haute valeur ajoutée telles que les applications militaires et spatiales. Notons toutefois que le développement du PV à haute concentration permet d'envisager le déploiement de cette technologie au sol.

Concepts innovants

D'autres procédés ont été mis au point pour dépasser la limite SQ et plus généralement augmenter l'efficacité des dispositifs solaires [49]. Chaque approche cherche à limiter les différentes pertes évoquées [50]. Ces approches innovantes essaient d'augmenter l'énergie incidente captée par absorption. Elles cherchent à tirer partie des photons d'énergie plus basse que le gap qui ne sont pas absorbés et de ceux de trop haute énergie pour lesquels les charges générées se thermalisent

vers le bord de bande. Ainsi les méthodes de conversion de fréquence permettent d'utiliser des photons normalement inaccessibles. Le phénomène "d'upconversion" concerne les photons de basse énergie [51] (fig. 1.14a). Il est basé sur l'absorption de deux photons pour en réémettre un d'énergie double. Ce photon est alors absorbé pour créer une charge. Les matériaux utilisés sont coûteux (principalement des terres rares) et la conversion concerne une très petite plage spectrale. On appelle porteurs chauds les charges excitées loin de leur bord de bande qui perdent de l'énergie par thermalisation en se relaxant [52]. La gestion des porteurs chauds pourrait aussi permettre de surpasser la limite SQ mais cette approche est difficile dans la pratique. Le principe de conversion de fréquence peut également être utilisé pour les porteurs chauds, c'est la "downconversion" (fig. 1.14b). Dans ce cas les photons d'énergie plus grande que le gap sont absorbés et réémis sous la forme de photons de longueur d'onde supérieure mais plus proche du gap. On peut également réduire l'énergie émise en procédant à une émission sur un niveau intermédiaire, c'est le phénomène de "downshifting" (fig. 1.14c). Une autre approche que la conversion de fréquence permettant de capter les photons d'énergie plus basse que le gap est celle des cellules à bande intermédiaire [53] (fig. 1.14d). Dans ce cas on crée artificiellement un niveau au milieu du gap pour pouvoir exciter les électrons de la bande de valence à celle de conduction en deux étapes.

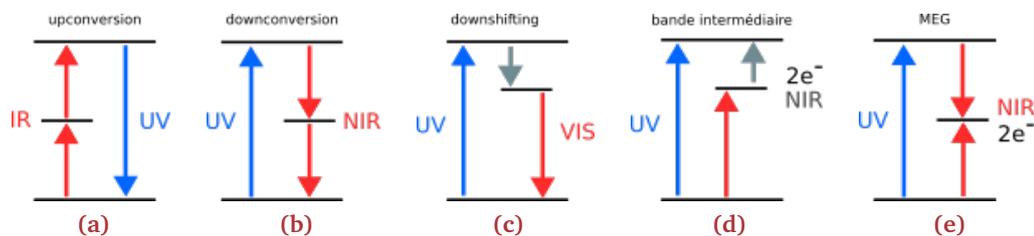


Figure 1.14 – Représentation schématisques des différentes approches de conversion de fréquence...

La dernière stratégie est d'essayer d'obtenir un EQE supérieur à 100%. Une des manières de collecter plus d'une charge par photon incident est de récupérer les porteurs chauds par ionisation du gap de bande [54]. Le principe de l'ionisation balistique est le processus inverse d'une recombinaison Auger. Une charge avec assez d'énergie cinétique peut la transmettre à une autre charge. On peut ainsi capter les porteurs chauds en considérant des collisions inter-charges (on laisse de côté les interactions avec les phonons pour ne pas faire sortir d'énergie du système électron-trou). La génération d'exciton multiple (MEG) [55] permet également d'obtenir plusieurs électrons d'énergie supérieure au gap en absorbant un seul photon de plus grande énergie (fig. 1.14e). Une dernière technique un peu atypique est celle des cellules solaires non-corps noir [56], lesquelles sont insérées dans un miroir dichroïque qui va bloquer la lumière énergétiquement trop faible pour être absorbée tout en laissant passer le reste. Les photons émis par recombinaisons radiatives seront ainsi bloqués dans la cellule pour reformer des excitons en captant de l'énergie thermique. Nous voyons à travers tous ces exemples, la multitude d'approches innovantes pour essayer d'améliorer les performances des cellules existantes. Dans les faits, les verrous technologiques sont encore trop nombreux pour envisager la réalisation de ces cellules dans un avenir proche.

1.2.2 Développement des différentes technologies photovoltaïques

On admet communément trois générations de cellules photovoltaïques. Les modules photovoltaïques de première génération actuellement commercialisés génèrent une énergie photovoltaïque de haut rendement à un certain coût. La première génération de cellules solaires est caractérisée par l'utilisation du silicium. Les cellules silicium monocristallines épaisses ont lancé

le marché photovoltaïque du fait de leur rendement supérieur à 20%. Cependant la fabrication de cellules monocristallines est chère et le silicium ne se trouve pas facilement sous forme monocristalline mais plutôt polycristalline (poly-Si). En utilisant des cellules polycristallines on diminue le prix et l'efficacité car la durée de vie des charges est diminuée par les recombinaisons sur les défauts de surface des joints de grains. L'épaisseur de la couche peut être réduite (réduction du coût matière) et la taille des grains contrôlée selon le gradient de température de refroidissement appliqué lors la fabrication des couches. C'est pour ces raisons que le marché actuel est dominé par des modules en silicium polycristallins avec des rendements compris entre 14 et 22% selon les constructeurs. La dernière forme de silicium utilisée pour réaliser des cellules PV est la forme amorphe hydrogéné (a-Si :H) qui peut être utilisée pour réaliser des couches plus fines. Les cellules Si :H sont des cellules de deuxième génération. Le Si :H est aujourd'hui surtout envisagé pour des cellules tandem (micromorphe) ou multijonctions (triple jonctions). La mobilité des électrons est moins élevée mais on peut mettre en forme la couche à des températures basses, jusqu'à 75°C ce qui permet de l'utiliser avec des polymères et de le déposer sur de grandes surfaces par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Les cellules de deuxième génération sont des cellules couches minces de moindre coût mais de rendement moindre. Les coûts sont diminués de deux manières : en abaissant le coût matière et en permettant l'utilisation de procédés de fabrication peu énergétiques tels que l'impression [57]. Le coût matière peut être réduit en réduisant la quantité de matière utilisée, avec des matériaux moins chers ou recyclables et en augmentant la durée de vie de la cellule. Les matériaux inorganiques utilisés sont des semiconducteurs III-V comme l'indium gallium phosphore InGaP, l'arsenure de gallium GaAs ou encore l'indium gallium arsenic InGaAs. Des matériaux II-VI tels que le tellure de cadmium CdTe et le cuivre indium galium selenium CIGS ou son alternative sans gallium, le CIS [58] qui ont un gap de bande proche de $E_{g, SQ}$. Une limitation sur le taux d'absorption résulte du fait de la réduction d'épaisseur. Pour contrer cet effet on peut assembler plusieurs couches minces pour réaliser des cellules multijonctions. Un autre avantage apporté par l'utilisation de couches minces si la température de mise en forme est suffisamment basse (comme pour le a-Si par exemple), est la possibilité d'obtenir des cellules sur support souple. La faible épaisseur peut aussi amener à une certaine translucidité. Ces aspects sont intéressants car cela permet d'adresser le marché des dispositifs nomades. On note également l'apparition récente des cellules kesterites (cuivre zinc sulfure d'étain et dérivés, CZTS ou CZTSe pour les séléniures) qui cherchent à remplacer la technologie CIGS pour éviter l'utilisation d'indium. Une dernière technologie intéresse particulièrement la communauté. Ce sont les cellules en perovskites [59]. De formule $CH_3NH_3PbI_3$ (ABX_3), l'avantage de ce matériau est une grande mobilité des charges associée à une grande longueur de diffusion ce qui permet de réaliser des couches plus épaisses. Ces propriétés sont encore mal comprises mais elles permettent la réalisation de couches épaisses absorbant fortement, pour un coût modéré et un aspect translucide de couleur rouge, jaune ou brune, ce qui permet d'envisager de nouvelles applications sur des surfaces variées. Récemment, des chercheurs ont réussi à réaliser une cellule sans couche supplémentaire pour le transport des trous ce qui réduit encore les coûts [60].

Des technologies innovantes dites de troisième génération ou "next-gen" font l'objet d'intenses études de par le monde. La particularité des cellules de troisième génération est que la couche active n'est plus obtenue par dopage mais par l'association en hétérojonction de bulk de différents matériaux (cellule multijonctions intrinsèque). Ces cellules permettent ainsi de surpasser naturellement les pertes d'absorption du bilan détaillé. Les premières cellules de troisième génération qui ont émergé sont les cellules dites de Grätzel [61] ou cellules à colorants (DSSC). Développées en 1991, ce sont des cellules électrochimiques constituées d'une couche poreuse de dioxyde de titane TiO_2 dont les interstices sont remplis de molécules photoactives (colorants). Cette couche est plongée dans une solution électrolytique qui conduit les charges aux électrodes. Le principal inconvénient provient de l'utilisation de l'électrolyte qui limite l'installation à grande échelle

de cette technologie d'un point de vue pratique. Les deux autres technologies phares de troisième génération sont les cellules solaires organiques (OPV) et les cellules à nanoparticules ou boîtes quantiques (QDSCs) que l'on aborde plus en détail aux sections 1.3.1 et 1.3.2. Les cellules next-gen partagent des avantages avec les cellules couches minces de deuxième génération, peu coûteuses, de fabrication aisée, elles peuvent également être semi-souples, semi-transparentes et colorées. Néanmoins ces cellules à hétérojonctions ont une efficacité moins élevée que les cellules homojonction car la différence de niveaux électroniques de la jonction va ajouter une contrainte supplémentaire sur le taux de dissociation des excitons η_{diss} [62].

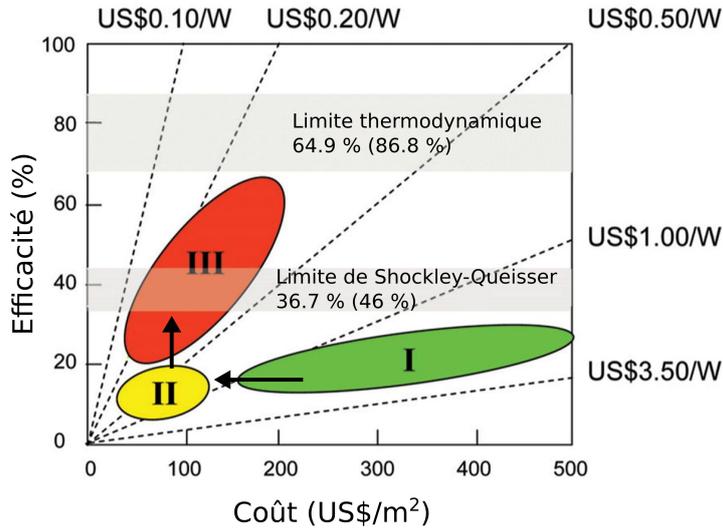


Figure 1.15 – Positionnement des différentes générations de cellules solaires par rapport à leur coûts et leur performances. Les cellules de 1^{ère} approche la limite SQ. Les cellules de 2^{ème} génération sont beaucoup moins chères mais leur rendement est moindre. Les cellules de 3^{ème} génération sont les seules pouvant dépasser la limite SQ, avec ou sans concentrateur. L'image est adaptée de [63].

On représente schématiquement l'évolution du domaine PV selon ces trois générations pour mettre en avant les progrès du domaine depuis 40 ans (figure 1.15). Une fois les cellules de première génération ayant obtenu un rendement élevé (proche de la limite SQ), on a cherché à réduire les prix, notamment par la réduction d'épaisseur ce qui tend à diminuer l'efficacité. La recherche se porte actuellement sur l'amélioration des cellules couches-minces de deuxième génération par des approches innovantes faisant appel à des concepts photoniques comme décrit précédemment. On peut utiliser un concentrateur ou faire des cellules multijonctions avec les trois générations de dispositifs mais seules les cellules de troisième génération sont susceptibles de dépasser la limite SQ en utilisant les stratégies innovantes décrites précédemment. On considère que la limite ultime de la troisième génération est la limite thermodynamique. A l'heure actuelle de nombreuses recherches se portent sur le développement et l'amélioration des technologies de troisième génération.

1.2.3 Records d'efficacité des technologies photovoltaïques récentes

Comme nous l'avons déjà mentionné, les records d'efficacité sont homologués par le NREL^f. Ils sont publiés dans la revue "Progress in photovoltaics" par Martin Green [48]. Les cellules de nouvelle génération sont relativement récentes. On observe sur la figure 1.16, qui reporte les rendements records des technologies de deuxième et troisième génération, que quatre technologies sont antérieures aux années 2000. Celles-ci sont les cellules à colorants (DSSC) et les couches minces de CIGS, de silicium amorphe hydrogéné Si :H et de tellure de cadmium CdTe monocristallin. Les autres cellules sont plus récentes, elles emploient des matériaux tels que le Si et l'arséniure de gallium GaAs monocristallins pour les cellules couches-minces et l'on observe l'essor des cellules organiques pour les cellules dites de nouvelle génération. Trois technologies sont apparues autour des années 2010, les cellules kesterites, perovskites et les cellules à boîtes

f. Dernière version du graphique des cellule records du NREL

quantiques. Les approches récentes de 3^{ème} génération sont les cellules polymères organiques (OPV) qui associent deux copolymères conducteurs et les cellules à boîtes quantiques (QDSC) semiconductrices dont la taille et le matériau permettent, dans une certaine mesure, de choisir la position des niveaux électroniques.

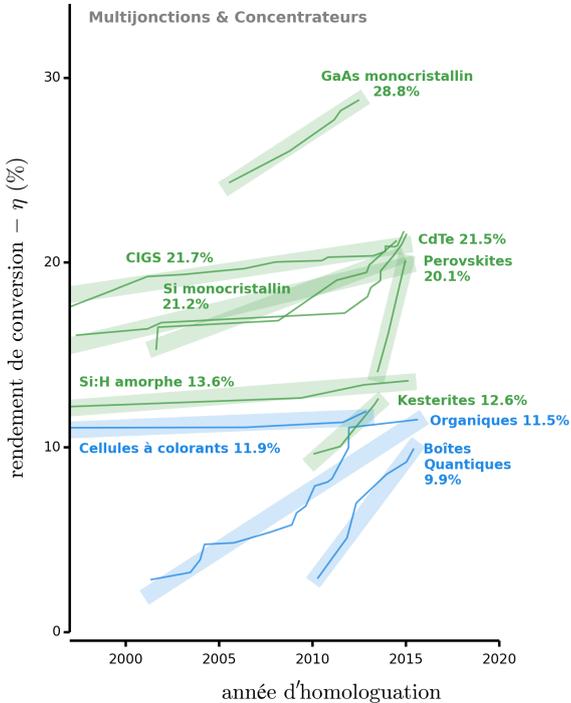


Figure 1.16 – Records de rendements photovoltaïques homologués par l’institut NREL des cellules de 2^{ème} (vert) et 3^{ème} (bleu) générations (septembre 2015)

Les cellules innovantes qui présentent de rapides croissances de rendement sont les cellules organiques (Hong Kong UST - 11.5%), les cellules QDs (Université de Toronto - 9.9%) et les cellules perovskites (KRICT - 20.1%). Les cellules organiques se rapprochant des rendements pratiques limites déterminés théoriquement (voir section 1.3.1), on envisage de les associer avec des boîtes quantiques pour améliorer leurs efficacités comme nous allons le démontrer dans la suite.

Les cellules de 3^{ème} génération n’ont pas encore atteint les rendements de celles de 2^{ème} génération excepté les cellules à pérovskites. On observe de manière générale qu’aujourd’hui les cellules de troisième génération ont des rendements avoisinant 10% (limite pour commercialiser) tandis que celles de deuxième génération sont autour de 20%, et, pour celles constituées de couches minces de GaAs monocristallin, approchant 30%. Un autre aspect intéressant à remarquer sur cette figure est la vitesse d’accroissement des records pour une technologie donnée. Ce taux de croissance est représenté par les bandes transparentes obtenues par régression linéaire robuste. Ainsi les technologies dont les pentes sont les plus fortes (comme les perovskites) attirent le plus l’attention de la communauté et sont responsables des effets de mode. Ainsi on peut observer un regain d’intérêt pour les cellules CdTe dont la pente s’accroît brutalement passé 2010 pour se mettre au niveau des rendements CIGS et approcher l’efficacité des cellules GaAs qui est de 28.8% (Alta devices - 2012). Les rendements records des nouvelles technologies photovoltaïques sont encore loin des limites théoriques déterminées précédemment.

1.3 Cellules solaires hybrides organiques à boîtes quantiques

Dans cette section on décrit un peu plus précisément les technologies OPV et QDSC. Puis on liste les avantages que présente une cellule hybride organique-inorganique par rapport à son équivalent tout-organique avant de faire l’état de l’art sur les performances des cellules hybrides à boîtes quantiques.

1.3.1 Cellules solaires organiques

Les principaux intérêts des cellules organiques sont leur faible coût, leur faible poids et peuvent de plus être flexibles et transparentes. On peut les fabriquer par des méthodes peu énergivores de

la chimie des solutions : dépôts, pulvérisation, impression, ... [57]. En seulement dix ans, cette technologie a atteint un rendement à deux chiffres. De plus leur durée de vie s'est grandement améliorée. Les premières cellules se dégradent en effet très rapidement du fait de l'oxydation et de l'exposition aux UV. De nos jours, les modules fabriqués ont une durée de vie de plusieurs années. Elles restent toutefois de rendement modeste.

Les polymères organiques ont des orbitales électroniques de type moléculaire appelée LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) et HOMO (highest occupied molecular orbital) qui sont analogues aux niveaux de conduction et de valence respectivement des matériaux semiconducteurs. Comme décrit dans la section 1.1.2, les cellules organiques traditionnelles ont une couche active constituée d'une hétérojonction de polymères semiconducteurs conjugués ou copolymères [64]. Dans cette configuration on mélange un polymère donneur d'électrons (partie p de la couche active) avec un copolymère accepteur (partie n). La configuration électronique correspondante est la structure en escalier (fig. 1.17b). La zone de séparation des charges (ZSC) est aux interfaces entre copolymères. La durée de vie des excitons est limitée dans les cellules solaires organiques et l'optimisation des mobilités des charges par le contrôle de la morphologie est nécessaire [65]. Il faut multiplier les interfaces et créer des chemins de percolation pour permettre aux charges d'atteindre la ZSC. Les dernières cellules utilisent des petites molécules ayant des propriétés similaires à celles que l'on trouverait dans les semiconducteurs inorganiques (plus petit gap, plus haute permittivité, plus de surface effective...) [66].

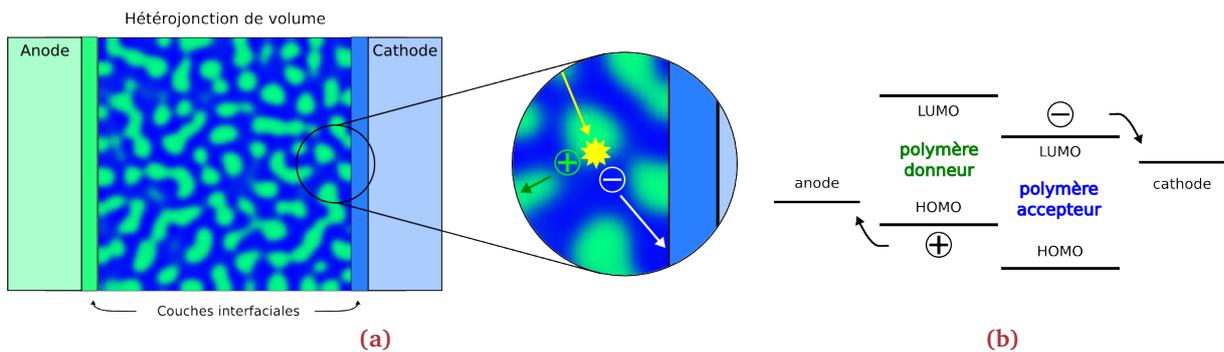


Figure 1.17 – Représentation schématique d'une cellule organique dont la couche active est sous la forme d'une hétérojonction de volume (a). Des excitons sont créés par photo-absorption. Ils doivent être dissociés à l'interface entre les copolymères avant de se déplacer par percolation (courant de trous dans le matériau donneur et courant d'électrons dans le matériau accepteur) pour être récoltés aux électrodes. Le diagramme de bande simplifié est également représenté (b).

L'utilisation de couches interfaciales sert à améliorer la collecte des électrons aux électrodes. Ces couches jouent un rôle d'espaceur optique pour augmenter l'absorption dans la couche active. Elles réduisent le travail de sortie et améliorent la morphologie des contacts de manière générale [67]. Il faut donc soigneusement sélectionner les matériaux et les dimensions de ces couches afin de pouvoir apporter une amélioration du dispositif.

Une augmentation de l'écart énergétique entre les matériaux détériore les performances de ces cellules en diminuant le V_{oc} . Une loi empirique obtenue à partir des caractéristiques de 26 cellules composées de différents matériaux organiques propose une formulation de cet effet par rapport aux niveaux électroniques donneurs et accepteurs d'électrons [68].

$$(1.15) \quad V_{oc} = \frac{1}{q} \left(|E_v^{donor}| - |E_c^{acceptor}| \right) - 0.3$$

E_v^{donor} - niveau de valence du matériau donneur [eV]
 $E_c^{acceptor}$ - niveau de conduction du matériau accepteur [eV]

Le calcul de la limite SQ avec la nouvelle formulation de l'équation 1.15 donne une estimation de la dégradation des performances due aux pertes non-radiatives à l'interface entre les deux polymères. La figure 1.18 représente la diminution du courant de circuit ouvert et de l'efficacité selon le modèle du bilan détaillé (le facteur de forme est aussi dégradé). Le gap de bande optimal est légèrement plus élevé pour augmenter le V_{oc} . La limite théorique avec $EQE = 1$ et $FF = 0.91$ est de 23% mais le consensus pour une limite pratique qui assume $EQE = FF = 0.75$ est environ de 15%.

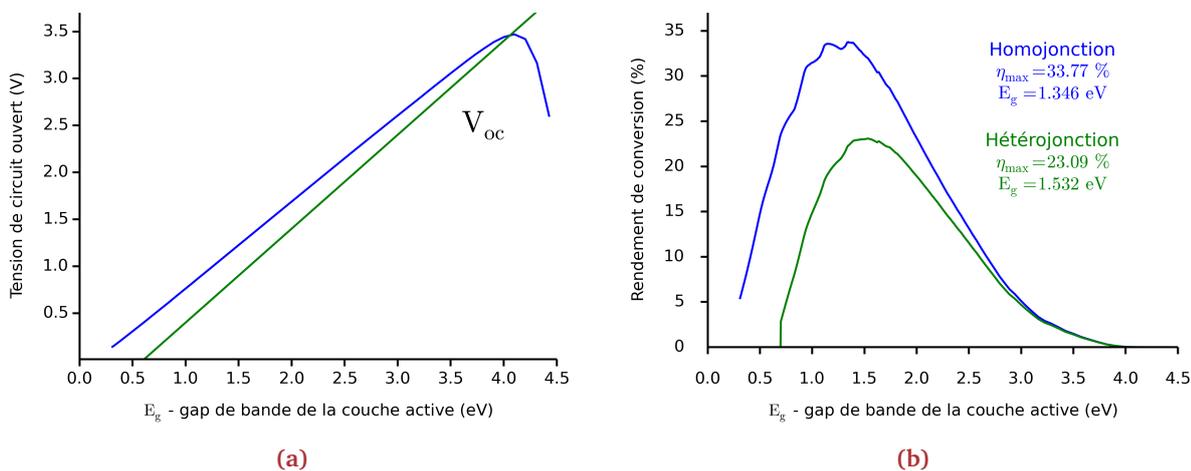


Figure 1.18 – Comparaison des limites de Shockley-Queisser pour des cellules homojonction (bleu) et hétérojonction (vert).

Niveau du vide

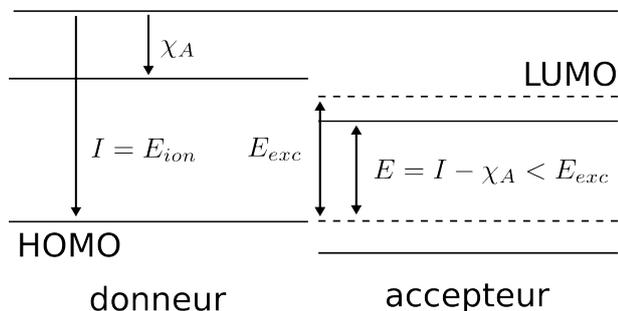


Figure 1.19 – Paramètres caractéristiques de l'alignement des bandes dans une cellule solaire organique. Sont représentés, l'énergie d'ionisation I , l'affinité électronique χ_A , l'énergie de l'exciton E_{exc} et l'énergie produite par la cellule E .

On représente les aspects relatifs à l'alignement des bandes dans une cellule à hétérojonction sur la figure 1.19. Pour la jonction on cherche un matériau donneur dont le gap de bande doit être assez petit et bien placé afin d'utiliser une large portion du spectre solaire. Scharber et al. ont fixé cette limite à $E_g^D < 1.74 \text{ eV}$ avec une affinité électronique $\chi_A^D < -3.92 \text{ eV}$ par rapport au niveau du vide [68]. L'affinité électronique est la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de conduction appelé niveau LUMO pour les matériaux organiques qu'il faut chercher à minimiser car un niveau élevé favorise l'oxydation en activant des réaction d'oxydoréduction avec des groupement OH à partir de -2.3 eV environ. La modélisation de l'efficacité n'est alors plus seulement dépendante du gap de bande mais également de l'offset des niveaux de conduction des deux polymères. On peut dès à présent chercher quel serait le meilleur binôme pour un accepteur ou un donneur préalablement sélectionné. La figure 1.20 présente l'amélioration potentielle qu'aurait le remplacement du donneur P3HT (poly(3-hexylthiophène)), le matériau le plus utilisé jusqu'à présent, par du PCDTBT (poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]) si on utilise un accepteur fullèreène PC60BM ([6,6]-phényl-C60-butanoate de méthyle).

Il faut également une mobilité de trous élevée et une bonne absorption (permittivité élevée).

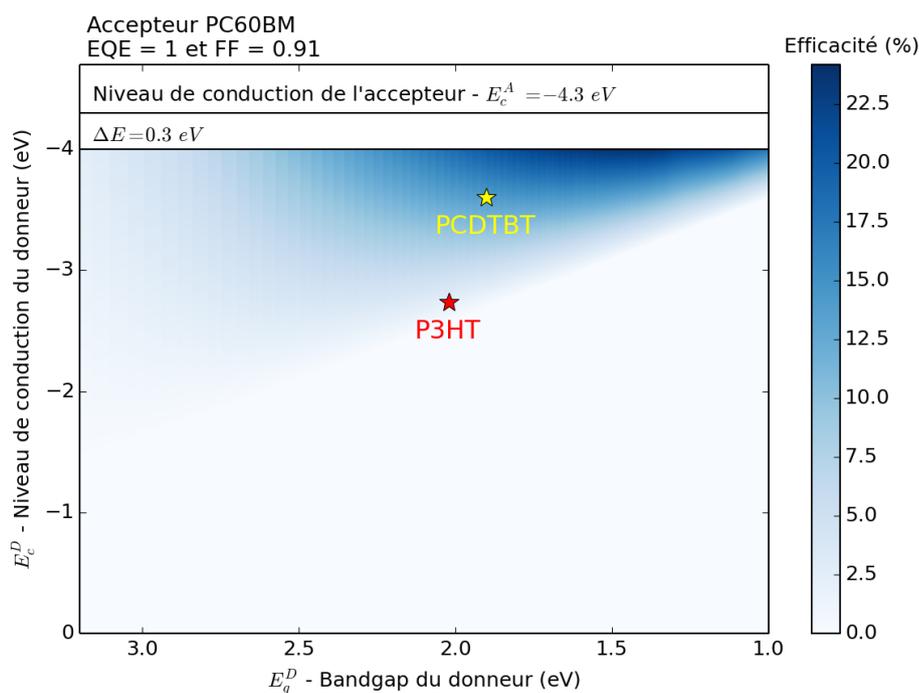


Figure 1.20 – Calcul de l'efficacité maximale d'une cellule organique dont le matériau accepteur est le PC60BM en fonction de la position des bords de bande du matériau donneur.

Ce matériau semi-transparent doit présenter une bonne stabilité environnementale et limiter les recombinaisons des trous sur l'anode. On choisit ensuite un matériau accepteur conjugué. Ce matériau doit avoir un gap de bande inférieur à celui du matériau donneur. Xiang et al. ont utilisé la théorie des densités fonctionnelles hybrides pour déterminer quel serait le matériau accepteur idéal pour du P3HT comme matériau donneur et $EQE = 100\%$ [69]. Ils ont déterminé que dans ce cas précis $E_g^A = 1.5 \text{ eV}$ et $\Delta E_c = 0.3 \text{ eV}$. Il a été montré que les pertes de charges dues à des recombinaisons non-radiatives aux interfaces limitent l'efficacité de ces cellules à 10-15% [70] (limite empirique).

La gestion de la morphologie du mélange de la couche active est importante car la localisation des excitons va rendre plus difficile l'accès à la ZCE ou ZSC et donc augmenter les recombinaisons [71]. La structure constituée de deux couches planes n'est pas idéale car la faible longueur de diffusion de l'exciton ($\sim 10 \text{ nm}$) réduit fortement l'extraction de charges. C'est pour cela que l'on cherche à multiplier les interfaces avec des hétérojonctions de volume. De plus il faut que les charges libres aient des chemins de percolation jusqu'aux électrodes. On peut réaliser les hétérojonctions de volume sous quatre formes. On peut utiliser une bicouche de faible épaisseur, ou sacrifier les chemins de percolations et multiplier les interfaces avec un mélange fin de petites molécules et nanoparticules. La configuration idéale pour l'absorption et le transport des trous est une configuration dendritique. Celle la plus observée est une configuration avec des agrégats formant des domaines aléatoires (fig. 1.17a) dont les performances peuvent se rapprocher de la configuration idéale [72].

Dépasser les 15% nécessite de limiter les recombinaisons aux interfaces qui sont la principale cause de perte de rendement des cellules OPV actuelles. De plus il faut choisir des matériaux ayant une morphologie bien définie et plutôt ordonnée pour un meilleur transport des charges. Une autre solution est d'augmenter la constante diélectrique effective ϵ_r car pour $\epsilon_r > 10\epsilon_0$, les excitons peuvent être dissociés par activation thermique à température ambiante, ce qui enlève la nécessité d'avoir un offset de conduction.

Les polymères donneurs ont de faibles affinités électroniques [73] et n'offrent pas une grande variété de gap de bande et celui-ci, autour de 2 eV [73], n'est pas optimal. On peut les remplacer par des petites molécules dont le niveau LUMO est plus éloigné du niveau du vide. C'est pour ces raisons que de petites molécules appelées fullerènes sont actuellement considérées comme matériaux accepteurs. Les copolymères sont activement étudiés pour la réalisation de cellules organiques, les couples optimisés par ingénierie de bande permettent d'étudier ces notions d'alignement des bandes. Par certains égards, le comportement physique des fullerènes se rapprochent de celui des nanoparticules.

1.3.2 Cellules solaires à boîtes quantiques

Les cellules à boîtes quantiques utilisent des nanoparticules semiconductrices comme absorbeur de la couche active. L'intérêt de l'utilisation de ces nanostructures provient du fait qu'elles peuvent absorber des photons de longueurs d'onde différentes selon leur taille, i.e on peut changer le gap de bande qui est fixe pour un matériau massif. C'est pour cela que ce type de structure est intéressant pour des applications photovoltaïques où l'on peut chercher à récolter l'énergie de plusieurs portions du spectre solaire en mélangeant plusieurs matériaux ou tailles préalablement sélectionnés. Du fait de la permittivité élevée des semiconducteurs inorganiques, les QDSCs ne nécessitent pas d'hétérojonction pour dissocier les excitons. Sans la nécessité de prendre en compte la longueur de diffusion des excitons, les facteurs limitant l'efficacité sont une absorption peu élevée et de faibles mobilités des charges ce qui limite la largeur de la zone de déplétion ajoutant une contrainte sur l'épaisseur des couches.

Les QDs peuvent être obtenus en solution. Des travaux récents ont porté sur le fait que des résidus de la synthèse appelés ligands encapsulent les QDs, les entourant de barrières tunnels qui limitent le transport des charges (fig 1.21). L'épaisseur de la barrière dépend de la longueur de la chaîne carbonée du ligand utilisé. On cherche donc à raccourcir ces ligands [74]. Récemment il a également été démontré que la taille des ligands décale la position des bords de bande [75]. Le rôle des ligands est primordiale car ils affectent la dispersion des QDs dans la solution et donc impacte la morphologie. Employer des ligands non-organiques par passivation, les raccourcir pour diminuer la distance inter-particule ou les utiliser pour obtenir une structure ordonnée permet d'augmenter l'épaisseur optimum de la couche et donc permet une meilleure photoabsorption. De plus le fait de pouvoir altérer la permittivité effective de la nanoparticule permet d'obtenir des zones de déplétion plus larges ce qui améliorent le comportement photovoltaïque. De récents travaux ont permis de lever quelques verrous scientifiques, et notamment un travail considérable effectué sur l'ingénierie des bandes, sur la morphologie des nanostructures et sur le traitement des ligands à la surface de ces nanoparticules a permis d'améliorer le transport de charges dans ces couches actives, et donc le rendement de tels dispositifs [76].

Les cellules QDSC utilisent généralement des boîtes quantiques semiconductrices de petit gap, dont le niveau de conduction est loin du niveau du vide. Les matériaux les plus utilisés sont des composés à base de plomb tels que les sulfures PbS et les sélénures PbSe [77]. Un record sur des cellules à base de PbS a récemment été obtenu. Le travail de ces chercheurs a confirmé l'importance de l'alignement des niveaux d'énergie entre le polymère et les nanoparticules en PbS sur le transfert de charges. Le contrôle de la morphologie du mélange au travers cette ingénierie moléculaire est donc à la base de l'optimisation de telles cellules. Comme indiqué précédemment, l'intérêt de l'utilisation des boîtes quantiques vient du fait que le gap augmente lorsque la taille diminue ce qui permet d'ajuster au mieux le gap et l'alignement électronique du dispositif. Le courant est limité par la vitesse de propagation des charges. Il faut de plus ralentir le transport des trous qui arrivent plus vite que les électrons aux électrodes, pour empêcher les recombinaisons [78]. De plus, la densité des QDs doit être élevée pour obtenir des chemins de percolations

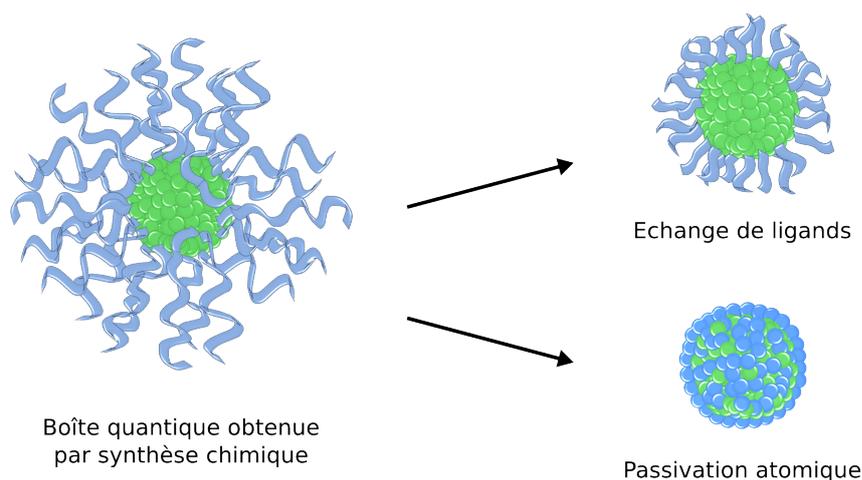


Figure 1.21 – Représentation schématique d'une boîte quantique obtenue par voie chimique (vert) et ligands résultants de la synthèse (bleu). La taille des chaînes carbonées des ligands impactent le transport des charges. Les deux grandes stratégies de réduction des ligands organiques sont l'échange de ligands et la passivation atomique.

pour les charges. La dispersion en taille des QDs doit également permettre d'absorber une plage spectrale plus étendue et il est possible de faire de la conversion de fréquence comme la MEG [79] permettant de dépasser théoriquement la limite théorique de SQ. Ce sont ces raisons qui font que l'utilisation de nanoparticules telles que les boîtes quantiques dans des cellules hybrides organiques-inorganiques est intéressante.

1.3.3 Choix d'une cellule hybride comme structure d'étude

Le couplage de matériaux semi-conducteurs organiques et dans notre cas de nanoparticules semi-conductrices inorganiques au sein de la couche active d'une cellule solaire (hétérojonction en volume) a pour objectif de combiner les avantages de chacun, pour permettre l'obtention de cellules à hauts rendements et à relativement bas coût. Bien que très prometteuses, ces cellules proposaient jusqu'à présent, des rendements assez faibles, encore assez loin des rendements obtenus sur des cellules organiques, sur des cellules à colorants, ou encore sur des cellules QDs. En effet, la réussite de l'intégration de ces deux classes de matériaux exige une très bonne compréhension des propriétés intrinsèques des matériaux (électroniques, optiques), mais également une expertise de la morphologie, des propriétés de surface, des interfaces, et des techniques de passivation, afin d'optimiser la génération de porteurs de charges à travers le dispositif hybride.

L'utilisation de nanoparticules semiconductrices comme matériau accepteur peut en effet apporter des avantages tout en maintenant un coût de fabrication modéré. En effet les matériaux inorganiques sont plus stables chimiquement que leurs homologues organiques ce qui augmente la durée de vie des modules en minimisant l'oxydation et en réduisant la photo-dégradation de la morphologie. De plus le fait de dissocier les excitons par activation thermique permet de collecter des charges absorbées dans l'accepteur. Le fait de pouvoir modifier les niveaux électroniques grâce à des effets quantiques permet de se rapprocher des caractéristiques idéales d'un matériau accepteur pour un certain polymère donneur. Ils permettent également des transferts de charge entre matériaux de la jonction de l'ordre de la picoseconde et limitent ainsi les recombinaisons (plus lentes) aux interfaces.

On cherche donc à associer aux matrices organiques des matériaux inorganiques dont le gap est optimisé pour capter une plus grande partie du spectre solaire. Une étude de choix de matériaux couplée avec des considérations quantiques est nécessaire pour choisir une association optimale

de matériaux. Dans ce contexte, de nombreuses combinaisons organique/inorganique ont été testées avec des résultats intéressants pour des nanoparticules en CdTe, CdSe, PbS, ou encore ZnO. L'ajustement des niveaux d'énergie étant dans ce cas, la première étape de l'étude du composé hybride, avant la réalisation (en solution) du composé hybride, et l'étude en particulier de l'influence des ligands. La part inorganique permet d'augmenter la conductivité de la couche et de créer des chemins de percolation des charges plus efficaces ainsi qu'augmenter la permittivité afin de mieux dissocier les charges. D'autres considérations telles que la solubilité, la rareté et le coût, l'équilibre entre mobilités des charges et la morphologie des phases en présence sont à prendre en compte quand on choisit les matériaux de la couche active

Cette technologie est très intéressante car elle permet de considérer des problématiques variées provenant des deux technologies phares des cellules de nouvelle génération. La facilité de mise en œuvre est également attrayante pour des études expérimentales. Ces cellules sont à la pointe de la recherche et présentent un fort potentiel pour obtenir des rendements élevés. Les principales limitations proviennent de l'état de surface des QDs et de la morphologie du mélange de la couche active.

1.3.4 Etat de l'art des cellules solaires hybrides organiques/inorganiques

Les cellules solaires hybrides n'apparaissent pas encore dans le tableau du NREL car cette technologie est récente et l'efficacité est encore trop faible pour une éventuelle commercialisation. Ces cellules sont des cellules de troisième génération composées d'une association de matériaux polymères organiques avec des semiconducteurs inorganiques. Les semiconducteurs employés sont le plus souvent sous forme de nanosphères mais d'autres géométries (fils, tetrapods, ...) peuvent également être mélangées avec la matrice polymère.

Les cellules sont réalisées sur des substrats transparents (verre ou polyethylene terephthalate PET). L'électrode est un oxyde semi-transparent tel que l'ITO qui laisse passer la lumière et transporte les trous. Une couche interfaciale peut être insérée entre l'électrode et la couche active pour améliorer la collecte des électrons, bloquer les trous, encapsuler le dispositif pour limiter l'oxydation et empêcher la diffusion du matériau de l'électrode dans la couche active ce qui crée des pièges de recombinaisons. Usuellement la couche utilisée avec l'ITO est en PEDOT :PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) de sodium). En laboratoire la couche active est généralement déposée à la tournette (spin-coating), les techniques de dépôts avec la chimie des solutions pouvant être utilisées par l'industrie. L'électrode en face arrière est souvent en aluminium.

On reprend différentes structures réalisées dans la littérature afin d'évaluer quelles sont les familles de matériaux utilisés pour le mélange de la couche active. J'ai reporté sur la figure 1.22 une liste non exhaustive de 37 caractéristiques photovoltaïques et efficacités de cellules hybrides publiées. On choisit de les représenter par rapport à leur date de publication pour faire un état de l'art de la technologie en observant son évolution.

Les polymères donneurs utilisés sont nombreux mais on observe sur la figure 1.22 que le plus utilisé est le P3HT. Il est intéressant de remarquer une augmentation de l'utilisation du P3HT après la publication de l'étude sur son matériau accepteur optimal de Xiang et al. en 2009 [69]. L'utilisation de ce polymère a aussi été favorisée par de nombreuses études sur les dispositifs OPV P3HT :PCBM avec notamment des optimisations des solvants utilisés, du ratio volumique des constituants, de la collection optique et des recuits améliorant la morphologie. Comme décrit précédemment, les paramètres matériaux pour obtenir une efficacité maximale avec un donneur organique sont un niveau LUMO le plus éloigné possible du niveau du vide (affinité électronique faible), un gap de bande suffisamment petit pour absorber une large portion du

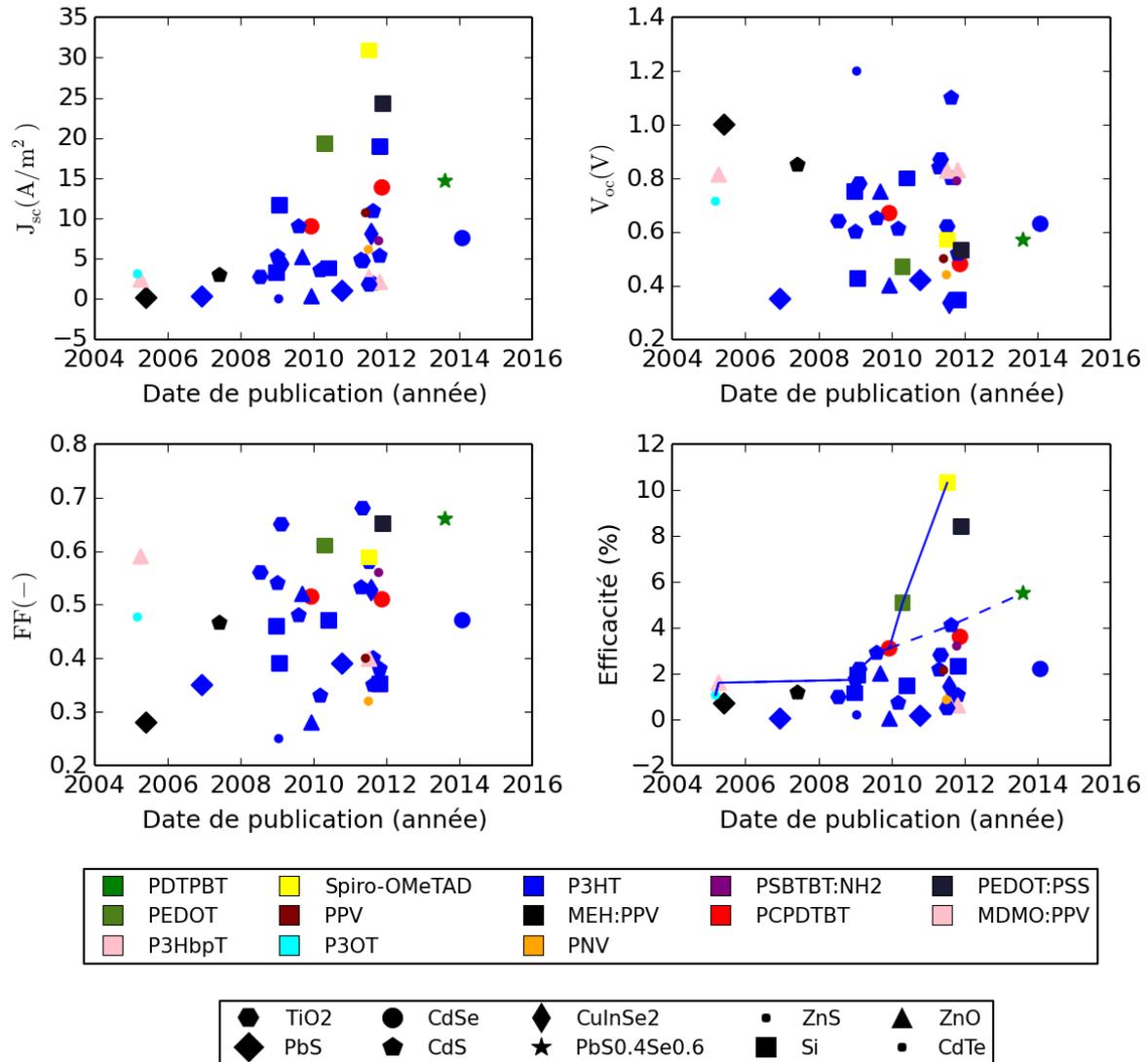


Figure 1.22 – Caractéristiques photovoltaïques de cellules solaires hybrides organiques/nanoparticules [80], les rendements records avec (trait plein) et sans Si (pointillés) sont mis en valeur

spectre solaire et une grande mobilité des trous. La recherche en OPV se focalise actuellement dans la synthèse de nouveaux composés correspondant à ces critères. C'est pour ces raisons que les trois polymères les plus performants sont (par ordre décroissant) Le Spiro-OMeTAD [81], le poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene] (MEH :PPV) et le poly(2,6-bis(3-dodecylthiophen-2-yl)-N-alkyl-dithieno[3,2-b :2',3'-d]pyrrole) (PDTPT) et que le P3HT qui est le donneur le plus utilisé dans les cellules organiques ($\chi_A = -2.75 \text{ eV} > -3.92 \text{ eV}$) n'excède pas 4.2% en rendement.

L'impact du matériau donneur sur les caractéristiques photovoltaïques va surtout se traduire sur le courant de court-circuit J_{sc} , du fait de la prédominance de la photo-génération dans la matrice polymère. On observe sur la figure 1.22 que ce sont les donneurs de plus petit gap que le P3HT qui ont un J_{sc} plus élevé. Cet effet est renforcé par l'utilisation de nanoparticules de matériaux ayant une bonne réponse PV. L'amélioration de la photo-génération grâce à l'absorption dans le matériau accepteur peut être observée sur le J_{sc} des cellules incorporant des nanoparticules de silicium.

Les matériaux inorganiques utilisés sont les composés cadmium (sulfure CdS, sélénure CdSe et tellure CdTe) et le sulfure de zinc ZnS dont les procédés de synthèse sont établis et l'alignement de bandes avec les polymères donneurs communs est adéquat, le silicium Si, les oxydes (dioxyde de titane TiO₂, oxyde de zinc ZnO et CuInSe₂) qui peuvent former des arrangements verticaux pour une meilleure morphologie de l'hétérojonction de volume et les matériaux de petit gap (PbS, PbSe) dans lesquels on cherche à confiner les énergies pour optimiser le processus photovoltaïque. Ces nanoparticules ont plusieurs géométries qui influent sur la morphologie et le transport des charges. Les plus hauts rendements sont obtenus avec du silicium et des matrices de plus petits gap et dont les bandes de conduction sont plus basses énergétiquement (ce qui améliore la conductivité). On ne cherche pas à utiliser du silicium dont la filière est coûteuse et les rendements des technologies cristallines et couches minces sont déjà élevés. Le choix du matériau accepteur influe surtout sur la tension de circuit ouvert V_{oc} du fait de l'alignement des bandes avec le matériau accepteur et la cathode.

Un bon compromis entre le V_{oc} et le J_{sc} associé à une morphologie favorisant les dissociations des excitons et le transport des charges se traduit par un facteur de forme FF élevé. Cet aspect est représenté sur la figure 1.22 par la cellule P3OT/ZnO qui n'a qu'une faible efficacité du fait du faible J_{sc} mais dont le FF est élevé par un V_{oc} élevé. En étudiant conjointement les quatre caractéristiques on établit qu'un $J_{sc} > 25 \text{ mA/cm}^2$, un $V_{oc} \sim 0.6 \text{ V}$ et un $FF > 0.6$ devraient permettre d'obtenir un dispositif intéressant dont l'efficacité serait supérieure à 10%.

Le record de la technologie de la cellule Spiro-OMeTAD/Si (10.4%) est la conséquence d'une forte photogénération au travers du J_{sc} . Celui du PDTPBT/PbSSe (5.8%) provient d'un bon facteur de forme (haute densité des QDs dans le PDTPBT) mais reste limité par la photogénération. On observe de manière générale que l'augmentation du rendement est due à une amélioration du courant de court-circuit et du facteur de forme tandis que la tension de circuit ouvert baisse légèrement. Cela montre que des efforts ont été portés sur le choix des matériaux pour augmenter l'absorption des bandes ainsi que la morphologie des mélanges mais que les transitions non-radiatives restent limitantes du fait d'un mauvais alignement électronique.

En conclusion, ces cellules solaires hybrides dont la couche active est un mélange entre un matériau polymère et des nanoparticules inorganiques, ont bénéficiées ces derniers temps de travaux conséquents, permettant d'appréhender au mieux les mécanismes se produisant à l'interface organique/nanoparticule inorganique, et de facto contribuer à l'amélioration du transfert et du transport de charges dans ces dispositifs. Ces études peuvent également être transférées sur d'autres matériaux, tels que le CIS ou le CZTS(Se), qui ont l'avantage d'être "sans Pb et sans Cd", et dont l'énergie de gap est particulièrement bien adaptée au spectre solaire.

Conclusion

Au travers de ce chapitre, nous avons présenté le domaine photovoltaïque et les différents phénomènes physiques qui caractérisent le fonctionnement des cellules solaires. Nous avons étudié quels sont les différents mécanismes de pertes et quelles ont été les stratégies mises en place pour les minimiser afin d'augmenter le rendement de conversion de l'énergie solaire. Cela nous a permis d'expliquer l'évolution des technologies photovoltaïques et de choisir la dernière génération de cellule solaire pour notre étude. Nous avons opté pour l'étude de cellules next-gen car leur constitution offrent la possibilité d'utiliser des solutions innovantes pour dépasser la limite d'efficacité théorique. Les technologies les plus établies de cette nouvelle génération sont les cellules organiques et les cellules à boîtes quantiques. Malgré leurs avantages indéniables, les cellules organiques ont des limitations d'efficacité inhérentes aux matériaux utilisés qui nous a conduit à choisir une cellule hybride comme structure d'étude. On a montré que les questions d'alignement énergétique entre matériaux sont cruciales pour réaliser des cellules hybrides de haut rendement. L'utilisation de nanoparticules semiconductrices, en plus d'offrir

la possibilité de les mélanger aisément en solution, permet de moduler leur propriétés physico-chimiques avec la taille de ces nanostructures. Afin de modéliser l'alignement électronique de dispositifs incorporant des nanostructures il faut utiliser des modèles quantiques. Le chapitre suivant décrit les méthodes numériques développés pour étudier les propriétés fondamentales des nanostructures quantiques. On s'intéresse aussi à l'impact du changement des propriétés électroniques sur les propriétés optiques.

- [1] Edmond BECQUEREL. *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*. 1839. eprint : <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2968p/f561.image> (cf. p. 6).
- [2] C.E. FRITTS. « On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use ». In : *American Journal of Science*. 3^e sér. 26.156 (1883), p. 465–472. DOI : [10.2475/ajs.s3-26.156.465](https://doi.org/10.2475/ajs.s3-26.156.465) (cf. p. 6).
- [3] A. EINSTEIN. « Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt ». In : *Annalen der Physik* 322.6 (1905), p. 132–148. DOI : [10.1002/andp.19053220607](https://doi.org/10.1002/andp.19053220607) (cf. p. 6).
- [4] C. KITTEL. *Physique de l'état solide : cours et problèmes*. Sciences sup. Dunod, Paris, 2005 (cf. p. 6).
- [5] J. NELSON. *The Physics of Solar Cells*. Physics textbook. Imperial College Press, London, 2003 (cf. p. 7, 11).
- [6] M. RIORDAN et Lillian HODDESON. « The origins of the pn junction ». In : *Spectrum, IEEE* 34.6 (juin 1997), p. 46–51. DOI : [10.1109/6.591664](https://doi.org/10.1109/6.591664) (cf. p. 7).
- [7] Adolf FICK. « Ueber Diffusion ». In : *Annalen der Physik* 170.1 (1855), p. 59–86. DOI : [10.1002/andp.18551700105](https://doi.org/10.1002/andp.18551700105) (cf. p. 7).
- [8] D. M. CHAPIN, C. S. FULLER et G. L. PEARSON. « A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power ». In : *Journal of Applied Physics* 25.5 (1954), p. 676–677. DOI : [10.1063/1.1721711](https://doi.org/10.1063/1.1721711) (cf. p. 8).
- [9] DG CAHILL et al. « Nanoscale thermal transport ». In : *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 93.2 (jan. 2003), 793–818. DOI : [10.1063/1.1524305](https://doi.org/10.1063/1.1524305) (cf. p. 8).
- [10] C.Y. CHANG et S.M. SZE. « Carrier transport across metal-semiconductor barriers ». In : *Solid-State Electronics* 13.6 (1970), p. 727–740. DOI : [10.1016/0038-1101\(70\)90060-2](https://doi.org/10.1016/0038-1101(70)90060-2) (cf. p. 8).
- [11] John BARDEEN. « Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact ». In : *Phys. Rev.* 71 (10 mai 1947), p. 717–727. DOI : [10.1103/PhysRev.71.717](https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.717) (cf. p. 8).
- [12] AW CZANDERNA et FJ PERN. « Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant : A critical review ». In : *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS* 43.2 (sept. 1996), 101–181. DOI : [10.1016/0927-0248\(95\)00150-6](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00150-6) (cf. p. 8).
- [13] G. LI et al. « Efficient inverted polymer solar cells ». In : *Applied Physics Letters* 88.25, 253503 (2006), p. -. DOI : [10.1063/1.2212270](https://doi.org/10.1063/1.2212270) (cf. p. 8).
- [14] Hemant Kumar RAUT et al. « Anti-reflective coatings : A critical, in-depth review ». In : *Energy & Environmental Science* 4.10 (oct. 2011), 3779–3804. DOI : [10.1039/c1ee01297e](https://doi.org/10.1039/c1ee01297e) (cf. p. 9).
- [15] B. Viktor ANDERSSON et al. « An optical spacer is no panacea for light collection in organic solar cells ». In : *Applied Physics Letters* 94.4, 043302 (2009), p. -. DOI : [10.1063/1.3073710](https://doi.org/10.1063/1.3073710) (cf. p. 9).
- [16] Wei CHEN et al. « Hybrid interfacial layer leads to solid performance improvement of inverted perovskite solar cells ». In : *Energy Environ. Sci.* 8 (2 2015), p. 629–640. DOI : [10.1039/C4EE02833C](https://doi.org/10.1039/C4EE02833C) (cf. p. 9).
- [17] J. FRENKEL. « On the Transformation of light into Heat in Solids. I ». In : *Phys. Rev.* 37 (1 jan. 1931), p. 17–44. DOI : [10.1103/PhysRev.37.17](https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.17) (cf. p. 9).
- [18] BA GREGG. « Excitonic solar cells ». In : *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B* 107.20 (mai 2003), 4688–4698. DOI : [10.1021/jp022507x](https://doi.org/10.1021/jp022507x) (cf. p. 9).
- [19] H. HAUG et S.W. KOCH. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. World Scientific, 2009 (cf. p. 9).
- [20] L.S. BOBROW. *Fundamentals of electrical engineering*. HRW series in electrical and computer engineering. Holt, Rinehart, et Winston, 1985 (cf. p. 9).
- [21] Andres CUEVAS. « The Recombination Parameter J_0 ». In : *Energy Procedia* 55 (2014). Proceedings of the 4th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics (SiliconPV 2014), p. 53–62. DOI : [10.1016/j.egypro.2014.08.073](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.08.073) (cf. p. 10).
- [22] Max PLANCK. « Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum ». In : *Annalen der Physik* 309.3 (1901), p. 553–563. DOI : [10.1002/andp.19013090310](https://doi.org/10.1002/andp.19013090310) (cf. p. 10, 12).

- [23] R. BRENDEL et al. « Quantum efficiency analysis of thin-layer silicon solar cells with back surface fields and optical confinement ». In : *Electron Devices, IEEE Transactions on* 43.7 (juil. 1996), p. 1104–1113. DOI : [10.1109/16.502422](https://doi.org/10.1109/16.502422) (cf. p. 10).
- [24] William SHOCKLEY et Hans J. QUEISSER. « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells ». In : *Journal of Applied Physics* 32.3 (1961), p. 510–519. DOI : [10.1063/1.1736034](https://doi.org/10.1063/1.1736034) (cf. p. 13).
- [25] T. TIEDJE et al. « Limiting efficiency of silicon solar cells ». In : *Electron Devices, IEEE Transactions on* 31.5 (mai 1984), p. 711–716. DOI : [10.1109/T-ED.1984.21594](https://doi.org/10.1109/T-ED.1984.21594) (cf. p. 13).
- [26] Mathieu BOCCARD et al. « Multiscale Transparent Electrode Architecture for Efficient Light Management and Carrier Collection in Solar Cells ». In : *Nano Letters* 12.3 (mar. 2012), 1344–1348. DOI : [10.1021/nl203909u](https://doi.org/10.1021/nl203909u) (cf. p. 14).
- [27] J.E. PARROTT. « Radiative recombination and photon recycling in photovoltaic solar cells ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 30.3 (1993), p. 221 –231. DOI : [10.1016/0927-0248\(93\)90142-P](https://doi.org/10.1016/0927-0248(93)90142-P) (cf. p. 15).
- [28] Florent MONESTIER et al. « Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT :PCBM blend ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91.5 (2007). Selected Papers from the European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells – {ECHOS} '06European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells, p. 405 –410. DOI : [10.1016/j.solmat.2006.10.019](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.10.019) (cf. p. 18).
- [29] Joseph H. APFEL. « Phase retardance of periodic multilayer mirrors ». In : *Appl. Opt.* 21.4 (fév. 1982), p. 733–738. DOI : [10.1364/AO.21.000733](https://doi.org/10.1364/AO.21.000733) (cf. p. 18).
- [30] Mukul AGRAWAL et Peter PEUMANS. « Broadband optical absorption enhancement through coherent light trapping in thin-film photovoltaic cells ». In : *OPTICS EXPRESS* 16.8 (mar. 2008), 5385–5396. DOI : [10.1364/OE.16.005385](https://doi.org/10.1364/OE.16.005385) (cf. p. 18).
- [31] N. VANDAMME et al. « Ultrathin GaAs Solar Cells With a Silver Back Mirror ». In : *Photovoltaics, IEEE Journal of* 5.2 (mar. 2015), p. 565–570. DOI : [10.1109/JPHOTOV.2014.2371236](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2371236) (cf. p. 18).
- [32] Xiaogang LIU et al. « Black silicon : fabrication methods, properties and solar energy applications ». In : *Energy Environ. Sci.* 7 (10 2014), p. 3223–3263. DOI : [10.1039/C4EE01152J](https://doi.org/10.1039/C4EE01152J) (cf. p. 18).
- [33] Pierre VIKTOROVITCH et al. « Photonic crystals : basic concepts and devices ». In : *Comptes Rendus Physique* 8.2 (2007). Recent advances in crystal opticsAvancées récentes en optique cristalline, p. 253 –266. DOI : [10.1016/j.crhy.2006.04.005](https://doi.org/10.1016/j.crhy.2006.04.005) (cf. p. 18).
- [34] David DUCHÉ et al. « Slow Bloch modes for enhancing the absorption of light in thin films for photovoltaic cells ». In : *Applied Physics Letters* 92.19 (2008), p. -. DOI : [10.1063/1.2929747](https://doi.org/10.1063/1.2929747) (cf. p. 18).
- [35] Sylvain VEDRAINE et al. « Intrinsic absorption of plasmonic structures for organic solar cells ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, Supplement 1 (2011). Special Issue : Thin Film Photovoltaic Applications (TFPA), S57 –S64. DOI : [10.1016/j.solmat.2010.12.045](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.045) (cf. p. 18).
- [36] David DUCHE et al. « Improving light absorption in organic solar cells by plasmonic contribution ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.8 (2009), p. 1377 –1382. DOI : [10.1016/j.solmat.2009.02.028](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.02.028) (cf. p. 18).
- [37] H. A. ATWATER et A. POLMAN. « Plasmonics for improved photovoltaic devices ». In : *Nature Materials* 9 (mar. 2010), p. 205–213. DOI : [10.1038/nmat2629](https://doi.org/10.1038/nmat2629) (cf. p. 19).
- [38] Ari RABL. « Comparison of solar concentrators ». In : *Solar Energy* 18.2 (1976), p. 93 –111. DOI : [10.1016/0038-092X\(76\)90043-8](https://doi.org/10.1016/0038-092X(76)90043-8) (cf. p. 19).
- [39] Hossein MOUSAZADEH et al. « A review of principle and sun-tracking methods for maximizing solar systems output ». In : *RENEWABLE & SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS* 13.8 (oct. 2009), 1800–1818. DOI : [10.1016/j.rser.2009.01.022](https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.01.022) (cf. p. 19).
- [40] G SMESTAD et al. « THE THERMODYNAMIC LIMITS OF LIGHT CONCENTRATORS ». In : *SOLAR ENERGY MATERIALS* 21.2-3 (déc. 1990), 99–111. DOI : [10.1016/0165-1633\(90\)90047-5](https://doi.org/10.1016/0165-1633(90)90047-5) (cf. p. 19).

- [41] W. RUPPEL et P. WURFEL. « Upper limit for the conversion of solar energy ». In : *Electron Devices, IEEE Transactions* 27.4 (avr. 1980), p. 877–882. DOI : [10.1109/T-ED.1980.19950](https://doi.org/10.1109/T-ED.1980.19950) (cf. p. 19).
- [42] Martin A. GREEN. « Time-Asymmetric Photovoltaics ». In : *Nano Letters* 12.11 (2012), p. 5985–5988. DOI : [10.1021/nl3034784](https://doi.org/10.1021/nl3034784) (cf. p. 19).
- [43] Rolf BRENDEL, Jürgen H. WERNER et Hans J. QUEISSER. « Thermodynamic efficiency limits for semiconductor solar cells with carrier multiplication ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41–42.0 (1996), p. 419 –425. DOI : [10.1016/0927-0248\(95\)00125-5](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00125-5) (cf. p. 19).
- [44] AW BETT et al. « III-V compounds for solar cell applications ». In : *Applied Physics A* 69.2 (août 1999), 119–129. DOI : [10.1007/s003390050983](https://doi.org/10.1007/s003390050983) (cf. p. 19).
- [45] Antonio MARTÌ et Gerardo L. ARAÙJO. « Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 43.2 (1996), p. 203 –222. DOI : [10.1016/0927-0248\(96\)00015-3](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00015-3) (cf. p. 20).
- [46] R.S. SILVER. « ‘Reflexions Sur la Puissance chaleurique du Feu’ ». In : *Journal of Heat Recovery Systems* 1.3 (1981), p. 205 –207. DOI : [10.1016/0198-7593\(81\)90012-6](https://doi.org/10.1016/0198-7593(81)90012-6) (cf. p. 20).
- [47] Andrew S. BROWN et Martin A. GREEN. « Limiting efficiency for current-constrained two-terminal tandem cell stacks ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 10.5 (2002), p. 299–307. DOI : [10.1002/pip.425](https://doi.org/10.1002/pip.425) (cf. p. 20).
- [48] Martin A. GREEN et al. « Solar cell efficiency tables (Version 45) ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 23.1 (2015), p. 1–9. DOI : [10.1002/pip.2573](https://doi.org/10.1002/pip.2573) (cf. p. 20, 23).
- [49] Martin A. GREEN. « Third generation photovoltaics : Ultra-high conversion efficiency at low cost ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 9.2 (2001), p. 123–135. DOI : [10.1002/pip.360](https://doi.org/10.1002/pip.360) (cf. p. 20).
- [50] Ludovic ESCOUBAS et al. « Bringing some photonic structures for solar cells to the fore ». In : *Appl. Opt.* 50.9 (mar. 2011), p. C329–C339. DOI : [10.1364/AO.50.00C329](https://doi.org/10.1364/AO.50.00C329) (cf. p. 20).
- [51] Xiaoyong HUANG et al. « Enhancing solar cell efficiency : the search for luminescent materials as spectral converters ». In : *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS* 42.1 (2013), 173–201. DOI : [10.1039/c2cs35288e](https://doi.org/10.1039/c2cs35288e) (cf. p. 21).
- [52] William A. TISDALE et al. « Hot-Electron Transfer from Semiconductor Nanocrystals ». In : *SCIENCE* 328.5985 (juin 2010), 1543–1547. DOI : [10.1126/science.1185509](https://doi.org/10.1126/science.1185509) (cf. p. 21).
- [53] A. MARTÍ et al. « Production of Photocurrent due to Intermediate-to-Conduction-Band Transitions : A Demonstration of a Key Operating Principle of the Intermediate-Band Solar Cell ». In : *Physical Review Letters* 97 (déc. 2006), p. 247701. DOI : [10.1103/PhysRevLett.97.247701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.247701) (cf. p. 21).
- [54] P WURFEL. « Solar energy conversion with hot electrons from impact ionisation ». In : *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS* 46.1 (avr. 1997), 43–52. DOI : [10.1016/S0927-0248\(96\)00092-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(96)00092-X) (cf. p. 21).
- [55] Octavi E. SEMONIN et al. « Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100% via MEG in a Quantum Dot Solar Cell ». In : *Science* 334.6062 (2011), p. 1530–1533. DOI : [10.1126/science.1209845](https://doi.org/10.1126/science.1209845) (cf. p. 21).
- [56] A. NIV et al. « Overcoming the bandgap limitation on solar cell materials ». In : *Applied Physics Letters* 100.8, 083901 (2012), p. –. DOI : [10.1063/1.3682101](https://doi.org/10.1063/1.3682101) (cf. p. 21).
- [57] Frederik C. KREBS. « Fabrication and processing of polymer solar cells : A review of printing and coating techniques ». In : *SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS* 93.4, SI (avr. 2009), 394–412. DOI : [10.1016/j.solmat.2008.10.004](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004) (cf. p. 22, 25).
- [58] Antonin MOREAU et al. « Impact of Cu–Au type domains in high current density CuInS2 solar cells ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 139 (2015), p. 101 –107. DOI : [10.1016/j.solmat.2015.03.008](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.03.008) (cf. p. 22).
- [59] Akihiro KOJIMA et al. « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells ». In : *Journal of the American Chemical Society* 131.17 (2009), p. 6050–6051. DOI : [10.1021/ja809598r](https://doi.org/10.1021/ja809598r) (cf. p. 22).

- [60] Anyi MEI et al. « A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability ». In : *Science* 345.6194 (2014), p. 295–298. DOI : [10.1126/science.1254763](https://doi.org/10.1126/science.1254763) (cf. p. 22).
- [61] B. O'REGAN et M. GRAETZEL. « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films ». In : *Nature* 353 (oct. 1991), p. 737–740. DOI : [10.1038/353737a0](https://doi.org/10.1038/353737a0) (cf. p. 22).
- [62] Noel C. GIEBINK et al. « Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells ». In : *Phys. Rev. B* 83 (19 mai 2011), p. 195326. DOI : [10.1103/PhysRevB.83.195326](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195326) (cf. p. 23).
- [63] Gavin CONIBEER. « Third-generation photovoltaics ». In : *Materials Today* 10.11 (2007), p. 42–50. DOI : [10.1016/S1369-7021\(07\)70278-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70278-X) (cf. p. 23).
- [64] Serap GÜNES, Helmut NEUGEBAUER et Niyazi Serdar SARICIFTCI. « Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells ». In : *Chemical Reviews* 107.4 (2007), p. 1324–1338. DOI : [10.1021/cr050149z](https://doi.org/10.1021/cr050149z) (cf. p. 25).
- [65] S. Sundar Kumar IYER. « Improving organic solar cell efficiency by increasing light absorption and charge carrier mobility in the device active layer ». In : *AIP Conference Proceedings* 1512.1 (2013), p. 1315–1315. DOI : [10.1063/1.4791541](https://doi.org/10.1063/1.4791541) (cf. p. 25).
- [66] Barry C. THOMPSON et Jean M. J. FRECHET. « Organic photovoltaics - Polymer-fullerene composite solar cells ». In : *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION* 47.1 (2008), 58–77. DOI : [10.1002/anie.200702506](https://doi.org/10.1002/anie.200702506) (cf. p. 25).
- [67] Sadok Ben DKHIL et al. « Interplay of Optical, Morphological, and Electronic Effects of ZnO Optical Spacers in Highly Efficient Polymer Solar Cells ». In : *Advanced Energy Materials* 4.18 (déc. 2014), n/a–n/a. DOI : [10.1002/aenm.201400805](https://doi.org/10.1002/aenm.201400805) (cf. p. 25).
- [68] MC SCHARBER et al. « Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency ». In : *ADVANCED MATERIALS* 18.6 (mar. 2006), 789+. DOI : [10.1002/adma.200501717](https://doi.org/10.1002/adma.200501717) (cf. p. 25, 26).
- [69] Hongjun XIANG, Su-Huai WEI et Xingao GONG. « Identifying Optimal Inorganic Nanomaterials for Hybrid Solar Cells ». In : *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* 113.43 (oct. 2009), 18968–18972. DOI : [10.1021/jp907942p](https://doi.org/10.1021/jp907942p) (cf. p. 27, 30).
- [70] M.C. SCHARBER et N.S. SARICIFTCI. « Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells ». In : *Progress in Polymer Science* 38.12 (2013). Topical issue on Conductive Polymers, p. 1929–1940. DOI : [10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001) (cf. p. 27).
- [71] Junfeng YAN et Brian R. SAUNDERS. « Third-generation solar cells : a review and comparison of polymer : fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells ». In : *RSC ADVANCES* 4.82 (2014), 43286–43314. DOI : [10.1039/c4ra07064j](https://doi.org/10.1039/c4ra07064j) (cf. p. 27).
- [72] Harald HOPPE et Niyazi Serdar SARICIFTCI. « Organic solar cells : An overview ». In : *Journal of Materials Research* 19 (07 2004), p. 1924–1945. DOI : [10.1557/JMR.2004.0252](https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0252) (cf. p. 27).
- [73] Huanli DONG et al. « Organic photoresponse materials and devices ». In : *Chem. Soc. Rev.* 41 (5 2012), p. 1754–1808. DOI : [10.1039/C1CS15205J](https://doi.org/10.1039/C1CS15205J) (cf. p. 28).
- [74] Alexander H. IP et al. « Hybrid passivated colloidal quantum dot solids ». In : *NATURE NANOTECHNOLOGY* 7.9 (sept. 2012), 577–582. DOI : [10.1038/NNANO.2012.127](https://doi.org/10.1038/NNANO.2012.127) (cf. p. 28).
- [75] Patrick R. BROWN et al. « Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange ». In : *ACS Nano* 8.6 (2014), p. 5863–5872. DOI : [10.1021/nm500897c](https://doi.org/10.1021/nm500897c) (cf. p. 28).
- [76] Ruchuan LIU. « Hybrid Organic/Inorganic Nanocomposites for Photovoltaic Cells ». In : *Materials* 7.4 (2014), p. 2747. DOI : [10.3390/ma7042747](https://doi.org/10.3390/ma7042747) (cf. p. 28).
- [77] Hugh W. HILLHOUSE et Matthew C. BEARD. « Solar cells from colloidal nanocrystals : Fundamentals, materials, devices, and economics ». In : *CURRENT OPINION IN COLLOID & INTERFACE SCIENCE* 14.4 (août 2009), 245–259. DOI : [10.1016/j.cocis.2009.05.002](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.002) (cf. p. 28).
- [78] A.J NOZIK. « Quantum dot solar cells ». In : *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 14.1–2 (2002), p. 115–120. DOI : [10.1016/S1386-9477\(02\)00374-0](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00374-0) (cf. p. 28).

- [79] RJ ELLINGSON et al. « Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots ». In : *NANO LETTERS* 5.5 (mai 2005), 865–871. DOI : [10.1021/nl10502672](https://doi.org/10.1021/nl10502672) (cf. p. 29).
- [80] « Organic—inorganic hybrid solar cells : A comparative review ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 107.0 (2012), p. 87 –111. DOI : [10.1016/j.solmat.2012.07.006](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.006) (cf. p. 31).
- [81] Lei YANG et al. « Comparing spiro-OMeTAD and P3HT hole conductors in efficient solid state dye-sensitized solar cells ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2 2012), p. 779–789. DOI : [10.1039/C1CP23031J](https://doi.org/10.1039/C1CP23031J) (cf. p. 31).

Chapitre 2

Propriétés fondamentales des nanostructures quantiques

Dans ce chapitre on s'intéresse aux propriétés quantiques des nanostructures. On étudie notamment les effets de confinement sur les propriétés électroniques. La détermination des propriétés électroniques nous permet d'identifier les associations possibles de matériaux à employer afin d'obtenir des cellules hybrides organique-nanostructures inorganiques performantes. Les propriétés électroniques sont directement reliées au comportement optique. On a développé pour cela une méthode numérique de calcul des niveaux électroniques dans les structures confinées. Cette méthode qui nécessite peu de paramètres, est simple, précise et applicable à de nombreux matériaux mais également rapide pour mener une étude d'optimisation et tester de nombreuses configurations possibles pour la couche active d'une cellule hybride.

Sommaire

2.1 Nanostructures : généralités	40
2.1.1 Principaux types de structures	40
2.1.2 Méthodes de fabrication et de caractérisation	41
2.1.3 Utilisation dans les applications optoélectroniques	42
2.2 Effets de confinement dans les nanostructures quantiques	43
2.2.1 Principe, origine et effets du confinement quantique	44
2.2.2 Méthodes de calcul des niveaux d'énergie des électrons confinés	47
2.3 Propriétés électroniques des nanostructures quantiques	49
2.3.1 Approximation par la masse effective, généralités et limites	49
2.3.2 Méthode balistique de résolution de l'équation de Schrödinger	50
2.3.3 Correction de la non-parabolicité des bandes	58
2.3.4 Énergie de liaison de l'exciton	59
2.4 Effets thermodynamiques, influence de la densité de charges	61
2.4.1 Densité de charges	61
2.4.2 Méthode de résolution de Schrödinger-Poisson	63

2.5 Propriétés optiques des nanostructures	64
2.5.1 Propriétés des transitions électroniques	65
2.5.2 Règle d'or de Fermi et absorption	66
2.5.3 Permittivité effective des structures confinées	68

2.1 Nanostructures : généralités

Les nanostructures sont des structures dont au moins l'une des dimensions est de taille comprise entre 1 et 100 nm. Ces structures présentent des propriétés physico-chimiques particulières du fait de la discrétisation de l'énergie des charges [1]. La maîtrise des propriétés physiques par la taille et les procédés de fabrication de ces nanostructures intéressent de nombreux domaines de recherche. Tout particulièrement, la maîtrise des phénomènes électroniques et optiques par la taille est très intéressante pour des applications optoélectroniques telles que les cellules solaires photovoltaïques. Pour les fabriquer et les caractériser on peut soit partir de structures plus grandes et étudier les phénomènes en descendant d'échelle (top-down), soit partir de l'échelle atomique en remontant (bottom-up).

Dans cette section on aborde des généralités sur les nanostructures pour expliquer leurs intérêts pour les cellules hybrides. On commencera par décrire succinctement les différents types de structures avant de faire un point sur leur méthode de fabrication pour finir par définir les propriétés intéressantes pour des applications optoélectroniques.

2.1.1 Principaux types de structures

Suivant le nombre de dimensions à l'échelle nanométrique il existe plusieurs types de structures. En partant du matériau massif 3D (fig. 2.1a), et si on réduit une dimension pour obtenir une couche mince d'épaisseur nanométrique, une dimension de l'espace est alors confinée, on obtient une structure 2D appelé puits quantique (fig. 2.1b). Largement discutées précédemment, les couches minces de dimensions nanométriques sont intéressantes, même si elles ne présente pas d'effet de confinement car elles servent à réaliser les électrodes et les couches additionnelles des dispositifs photovoltaïques.

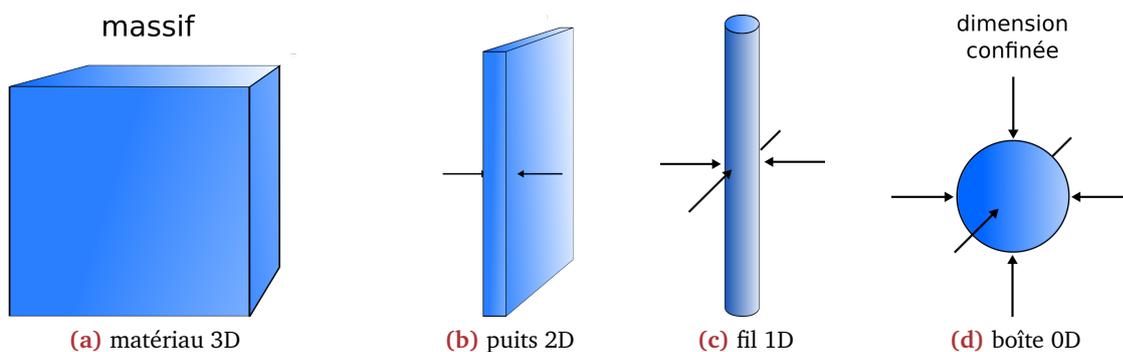


Figure 2.1 – Matériau massif et différents types de nanostructures

Les structures dont deux dimensions sont confinées (structures 1D) sont les nanofils, nanotubes et nanopiliers [2] (fig. 2.1c). Les nanotubes de carbone sont peut-être les plus emblématiques de ces structures. On peut utiliser les nanofils pour obtenir la configuration optimale d'une hétérojonction de volume.

La structure nanométrique par excellence est l'amas colloïdal (fig. 2.1d) qui est un agrégat d'atomes [3] nanométrique dans les trois dimensions (structure 0D). Le rapport surface sur volume est élevé et les tensions de surfaces conduisent généralement ces amas à prendre une forme sphérique. Ces nanoparticules sont majoritairement obtenues par synthèse chimique. La diversité des méthodes permet d'obtenir des tailles et des matériaux variés, d'abaisser le coût et d'augmenter les volumes de production. Les nanoparticules peuvent être en suspension car l'interaction entre la surface et le solvant est forte et permet de dépasser les différences de densité. On peut également fonctionnaliser les surfaces par voie chimique car ce sont des méthodes rapides, flexibles, peu coûteuses et le fait que les nanoparticules soient en solution permet de les déposer et de mélanger facilement.

On peut ensuite combiner ces trois géométries de base pour réaliser des structures plus complexes. Pour la couche active de cellules hybrides, nous étudions des couches minces organiques nous trouvons les boîtes. Les arrangements périodiques de ces géométries peuvent produire des structures photoniques appelées métamatériaux [4], structures particulièrement intéressants en optique du fait des phénomènes de piégeage et d'exaltation de la lumière qu'ils permettent.

2.1.2 Méthodes de fabrication et de caractérisation

De nombreuses méthodes permettent de réaliser les nanostructures [5]. Les couches peuvent être obtenues par épitaxie [6]. Soit en phase vapeur VPE (variante du dépôt chimique en phase vapeur CVD) soit en phase liquide (LPE) soit par jet moléculaire (MBE). On peut également les déposer sous vide par évaporation (PVD) [7] ou les déposer par spin-coating ou par procédé sol-gel. Les fils peuvent être obtenus par irradiation électronique (e-beam), irradiation ionique (FIB), par lithographie et voie chimique [8]. Les amas atomiques sont appelés agrégats ou colloïdes suivant qu'ils sont obtenus par voie physique ou chimique. On fait croître les amas par voie aqueuse, en solution organique ou par voie physique. On fonctionnalise les surfaces pour contrôler leur état et limiter la croissance et/ou l'oxydation. Comme évoqué précédemment, les ligands utilisés lors de la synthèse restent accrochés en surface. On peut également obtenir des agrégats par voie gazeuse sous une pression faible pour que les particules ne se désolidarisent pas de l'échantillon. Cette technique appelée LECBD (low energy cluster beam deposition) permet de fabriquer des nanoparticules cristallines [9].

Les procédés top-down les plus communs sont la lithographie et la gravure. La lithographie irradie un motif photosensible pour le faire durcir. On obtient une gravure directe ou un masque à utiliser dans d'autres procédés. On peut utiliser ce masque pour graver et ainsi reproduire le motif en creux ou l'utiliser pour faire un dépôt électrolytique ou par pulvérisation cathodique permettant de reproduire la structure en relief (lift-off). On peut également faire de la nanoimpression qui utilise une empreinte négative de la structure à réaliser obtenue par lithographie ou gravure ou de la lithographie molle [10] pour laquelle le masque est préalablement préparé et que l'on applique en tamponnant la surface. La limite de résolution spatiale des structures lithographiées est conditionnée par la source lumineuse utilisée et peut être de moins de 50 nm pour l'UV lointain. Les dépôts électrolytiques permettent d'obtenir des couches épaisses et peuvent servir à obtenir des nanofils tandis que la technique du lift-off limite l'épaisseur de la couche au pas du réseau.

On cherche souvent à organiser l'arrangement des nanostructures, soit pour utiliser des propriétés

collectives ou au contraire étudier une seule structure très bien définie. Les structures photoniques sont généralement obtenues avec les approches top-down mais des approches bottom-up permettent également de réaliser des arrangements ordonnés. On peut ainsi faire croître des structures à des endroits particuliers d'un support en fonctionnalisant celui-ci mécaniquement ou chimiquement. Récemment des structures auto-arrangées ont fait leur apparition [11]. La réorganisation de surface se fait mécaniquement sous l'effet des contraintes entre la nanostructure et son support ou énergétiquement en utilisant l'énergie de surface. La texturation de surface peut être contrôlée thermiquement. L'approche bottom-up est également de plus en plus utilisée pour les composants nanoélectroniques [12].

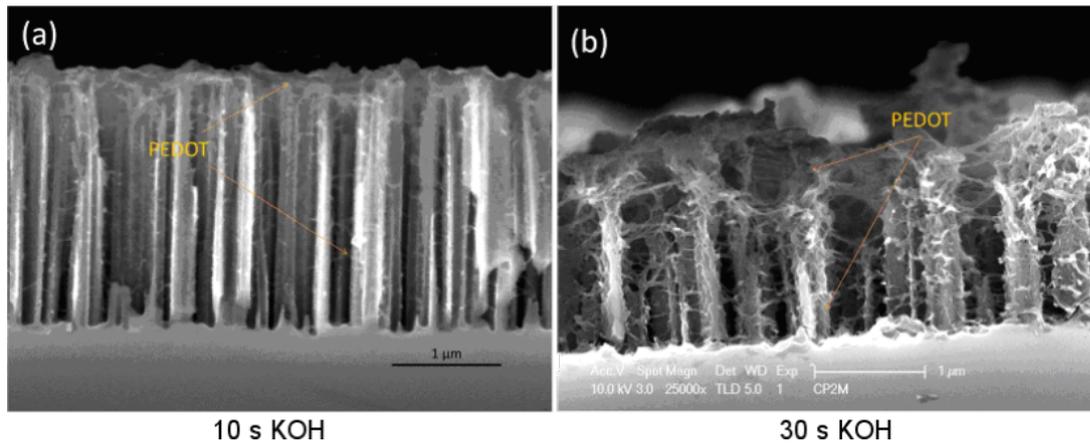


Figure 2.2 – Imagerie MEB haute-résolution de nanofils de silicium obtenus par gravure et couverts de PEDOT selon deux temps d'amincissement avec du KOH [13]

Cette liste des méthodes de fabrication n'est pas exhaustive. Dans notre cas, pour réaliser des couches hybrides organique-nanoparticules, on choisit des techniques simples et peu coûteuses. Les couches des électrodes peuvent être déposées sous vide et la couche active peut être déposée en solution par spin-coating. Si l'on veut aller plus loin dans le contrôle de la bonne fabrication des échantillons, on utilise des technologies d'imagerie pour faire des études morphologiques, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET). On peut également utiliser des techniques optiques. La résolution spatiale d'un microscope optique est limitée par la longueur d'onde de la source utilisée. Cette limitation concerne également les techniques de lithographie. On peut utiliser des phénomènes d'exaltation de champ locaux pour dépasser cette limite [14]. Les techniques optiques de haute résolution sont le microscope à force atomique (AFM), le microscope à effet tunnel (STM) et le microscope à champ proche (SNOM) [15]. Pour augmenter la résolution optique, on peut également utiliser des techniques interférométriques ou d'irradiation. Des caractérisations spécifiques à certaines propriétés (chimiques, électriques, thermiques, ...) sont utilisées en addition des techniques d'imagerie pour contrôler la fabrication des nanostructures.

2.1.3 Utilisation dans les applications optoélectroniques

Les propriétés des matériaux nanostructurés sont plus variées que celles des matériaux massifs. Le confinement électronique offre un certain contrôle des propriétés électriques, optiques, magnétiques et thermoélectriques. Les applications technologiques à base de nanostructures sont nombreuses. Les domaines les plus concernés sont l'opto- et la nano-électronique, les biotechnologies (principalement pour l'imagerie) et les secteurs de l'aérospatial ou du sport pour lesquels les propriétés mécaniques des nanocomposites sont intéressantes [17].

La nanoélectronique est en train de supplanter la microélectronique du fait de la réduction

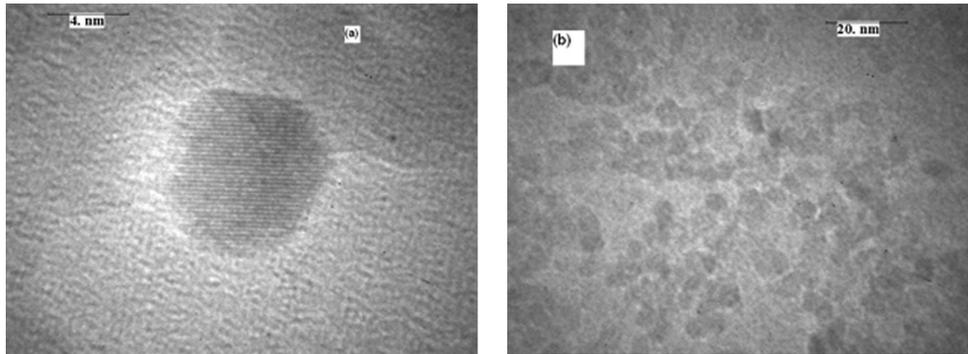


Figure 2.3 – Imagerie MET de nanocristaux de ZnO [16]

de taille qui rend les dispositifs plus performants. On peut inclure plus de composants, les dispositifs sont plus rapides (peu de dissipation), moins chers et de plus faible consommation énergétique. La mobilité électronique μ_e et la permittivité diélectrique ϵ (vitesse spatiale et fréquentielle des charges) augmentent lorsque la taille des structures diminue. Ces aspects permettent d'utiliser des phénomènes comme la conductance balistique, le blocage de Coulomb (utilisé dans les dispositifs à effet tunnel tel que le transistor à un électron - SET) et les transitions métal/isolant (type MIM) ce qui les rend particulièrement intéressantes pour la métrologie (capteurs de précision).

Les applications optoélectroniques utilisent des nanostructures pour réaliser des photodiodes (utilisées par exemple comme capteurs des appareils photos), des lasers ou encore des diodes électroluminescentes (LED). On utilise des structures photoniques ou de la nanotexturation pour le piégeage de la lumière. De plus les plasmons de surface permettent une exaltation locale des champs et des nanostructures métalliques peuvent être utilisées pour concentrer l'énergie lumineuse [18]. La possibilité de gestion de la lumière permet d'améliorer les applications photoniques telles que les fibres optiques, primordiales dans le secteur des télécommunications. On peut exploiter les résonances plasmon de surface et le superparamagnétisme pour les métaux et les matériaux magnétiques à l'échelle nanométrique, ce qui a des retombées pour les mémoires magnétiques ou optiques.

Les nanostructures sont très intéressantes pour aborder les approches photovoltaïques innovantes, en effet la multiplication des surfaces, la maîtrise de la propagation optique et des différents phénomènes fréquentiels grâce aux effets de confinement permettent de reproduire chacun des effets mentionnés pour approcher ou dépasser la limite SQ [19]. La variété des matériaux et des géométries couplée à la gestion de leur taille permet d'utiliser conjointement plusieurs techniques d'amélioration du rendement. On s'intéresse donc aux effets de confinement spatial dans les nanostructures quantiques pour évaluer leurs influences sur le comportement électronique et optique des nanostructures.

2.2 Effets de confinement dans les nanostructures quantiques

Les récents progrès sur la réalisation de nanostructures (synthèse, croissance) et sur le perfectionnement des méthodes numériques de modélisation ont conduit à une hausse considérable de l'utilisation de ces objets pour des applications très variées [20]. Les matériaux structurés à l'échelle nanométrique sont utilisées dans les applications optoélectroniques car l'on peut contrôler leurs propriétés optiques et électriques en modifiant leur nature, leur composition [21] ou encore leur géométrie [22]. A cette échelle les effets de confinement des électrons changent avec

les dimensions spatiales.

Dans cette partie on rappelle ce qu'est le confinement spatial. On décrit son effet sur la structure électronique des nanostructures. Puis on présente différentes méthodes de résolution numérique des structures électroniques pour expliquer le choix d'une méthode de résolution particulière que nous avons mise en œuvre.

2.2.1 Principe, origine et effets du confinement quantique

Dû aux effets de confinement électronique, les structures quantiques présentent des propriétés physiques différentes de celles du matériau sous sa forme massive ("bulk") [20]. L'effet du confinement sur les niveaux d'énergie des électrons est d'autant plus marqué que le nombre de dimensions confinées augmente. La dépendance des niveaux d'énergies, notamment les bords et le gap de bande avec les dimensions spatiales, fait que les nanostructures sont particulièrement intéressantes pour des applications photovoltaïques [23] car on peut ajuster l'absorption et optimiser l'alignement des niveaux électroniques des matériaux du dispositif. La possibilité d'optimiser les matériaux et dimensions par ingénierie de bande nous intéresse tout particulièrement.

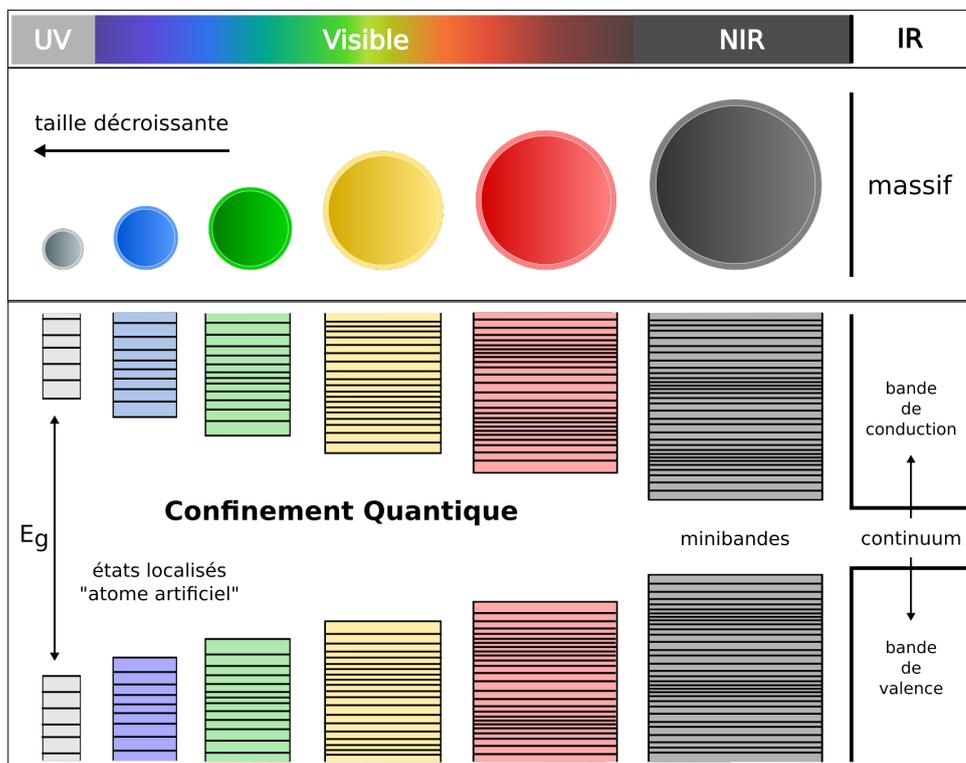


Figure 2.4 – Représentation schématique de la discrétisation énergétique des électrons suivant la taille de nanoparticules sphériques. Les bandes énergétiques des électrons dans les matériaux massifs se discrétisent dans les boîtes quantiques jusqu'à former des états électroniques localisés.

On représente la discrétisation des niveaux électroniques due au confinement spatial sur la figure 2.4. Les niveaux électroniques sont sous la forme d'un continuum dans le matériau massif. Lorsque l'on réduit la taille, des minibandes apparaissent. Pour les structures de très petites dimensions, le confinement est tel que les niveaux sont discrétisés jusqu'à former des orbitales de type atomique, on peut évoquer le terme "d'atome artificiel". Le gap de bande augmente également du fait de la répulsion électrostatique entre les bandes. L'augmentation du gap pour des structures nanométriques de taille décroissante permet d'absorber sur une large plage de

fréquence. On peut ainsi absorber (et obtenir des couleurs car ces structures sont souvent luminescentes) sur tout le spectre solaire.

Le confinement quantique apparaît lorsque la longueur d'onde du photon incident est plus petite que la longueur d'onde de de Broglie $\lambda = h/p$ qui définit la périodicité d'un quanta de quantité de mouvement p . Le deuxième phénomène de confinement provient du fait que le déplacement des électrons et des trous devient limité par les dimensions de la structure. On parle alors de confinement fort. La distance moyenne entre l'électron excité et son trou est appelée rayon de Bohr. Dans les semiconducteurs qui ont des excitons de type Wannier, le rayon de Bohr est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Pour les matériaux organiques qui présentent des excitons de type Frenkel, le rayon est typiquement de l'ordre du nanomètre. Le confinement fort existe dès que le rayon de Bohr de l'exciton est plus grand que la taille de la structure. Le rayon de Bohr atomique s'exprime selon [24] :

$$(2.1) \quad a_0 = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_r}{q^2 \mu}$$

ϵ_r - permittivité diélectrique effective [ϵ_0]
 μ - masse effective réduite [m_0]

[2.4]

Le principe de la dualité onde-corpuscule énonce que les électrons et autres particules non-relativistes massives, peuvent être considérées alternativement comme des ondes ou des particules, suivant que l'on considère leur énergie ou leur position [24]. D'un point de vue théorique, le confinement résulte du principe d'incertitude d'Heisenberg qui stipule que l'on ne peut pas connaître de façon précise à la fois la position et l'énergie des électrons. Le fait de réduire le volume réduit l'incertitude spatiale et introduit une plus grande incertitude sur l'énergie de la particule. Le confinement quantique induit donc une augmentation des énergies propres de la structure et comme deux particules ne peuvent se trouver aux même endroit dans le même état quantique (principe d'exclusion de Pauli), les bandes électroniques se discrétisent.

En assumant que la structure de bande du matériau suit une dispersion parabolique ainsi qu'un potentiel infini autour de la structure, les niveaux d'énergie accessibles à une particule chargée (électron ou trou) dans le matériau sont donnés par [24] :

$$(2.2) \quad E = \frac{p^2}{2m^*}$$

p - quantité de mouvement ou impulsion [kg.m.s^{-1}]
 m^* - masse effective de la particule [kg]

Cette relation simple est une première approximation décrivant le confinement énergétique des niveaux dans les matériaux de tailles nanométriques. En la développant on peut représenter l'effet du confinement sur le gap de bande d'une structure confinée de dimension donnée suivant la relation 2.3 [25].

$$(2.3) \quad E_g(D) = E_g + A \frac{1}{D^2} \frac{\hbar^2}{8\mu} = E_g + A \frac{1}{D^2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu}$$

E_g - gap de bande du matériau massif [eV]
 D - taille de la structure confinée [nm]
 A - facteur d'échelle [1, 2.34, 4]
 μ - masse effective réduite [m_0]

[2.4]

Le facteur d'échelle A permet de considérer des structures confinées dans une seule dimension (structure 2D $A = 1$, puits quantique), dans deux dimensions (structure 1D $A = 2.34$, fil quantique) ou dans les trois dimensions de l'espace (structure 0D $A = 4$, boîte quantique). La figure 2.5 montre la déviation produite par le confinement spatial selon l'équation 2.3 pour trois types de nanostructures correspondant à un confinement dans une, deux ou trois dimensions de l'espace. On observe que l'effet de taille est plus marqué pour les boîtes quantiques qui sont confinées dans les trois directions spatiales. Les boîtes quantiques permettent donc une modification plus aisée des propriétés électroniques que les autres structures quantiques.

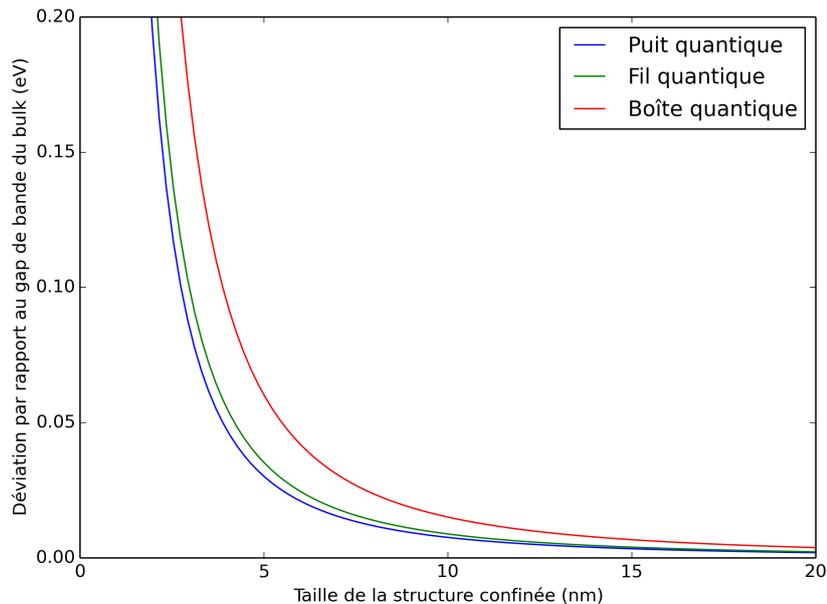


Figure 2.5 – Représentation de la variation du gap de bande de structures confinées obtenue avec l'équation 2.3 en fonction de leur taille pour des masses effectives égales ($m_e = m_h = m_0$).

La masse effective réduite μ de la structure s'exprime en fonction des valeurs des masses effectives respectives de l'électron et de son trou (ou de son noyau dans le cas d'un atome). Pour le cas du rayon de Bohr de l'exciton ces deux masses sont les masses de l'électron dans la bande de conduction et du trou dans la bande de valence.

$$(2.4) \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

m_e^* - masse effective de l'électron dans le solide [m_0]
 m_h^* - masse effective du trou dans le solide [m_0]

Nous voulons déterminer la valeur du gap de bande qui correspond au seuil d'absorption du matériau. On veut pouvoir étudier de nombreux matériaux pour sélectionner les constituants de la couche hybride par ingénierie de bande. De plus, la modification des propriétés électroniques des nanostructures permet d'influer sur d'autres propriétés. Notamment le contrôle des positionnements des niveaux d'énergie permet de modifier les propriétés optiques associées aux transitions électroniques (absorption et émission). Nous cherchons donc à calculer précisément la structure électronique des nanostructure quantiques avec une méthode simple qui puisse servir de brique élémentaire à des études plus poussées.

2.2.2 Méthodes de calcul des niveaux d'énergie des électrons confinés

Les simulations numériques améliorent notre compréhension de la physique des nanosystèmes, ce qui permet d'optimiser des dispositifs au travers d'expérimentations numériques sans délais ni coûts. Il y a néanmoins un compromis à trouver quand au choix de la méthode numérique car les méthodes précises demandent des ressources de calcul importantes (temps de calcul, utilisation de serveurs dédiés, etc...) tandis que les méthodes rapides ne sont pas assez précises pour rendre compte des phénomènes que l'on cherche à étudier. Un autre aspect est à prendre en compte pour modéliser des structures quantiques. Cet aspect est le nombre de paramètres d'entrée nécessaires. En effet la recherche sur les nanostructures étant récente, les différents paramètres physiques nécessaires au calcul doivent être trouvés dans la littérature. Les valeurs de ces paramètres diffèrent suivant les sources et l'on essaiera de s'affranchir au maximum de ces différences en limitant le nombre de paramètres utilisés.

Selon les lois de la mécanique quantique, les électrons se trouvent dans des configurations statistiquement définies dont l'énergie et la distribution spatiale sont fixées. Sur la figure 2.6, les électrons ont autant de probabilité de se trouver de part et d'autre du centre de charge (en rouge). Un électron peut changer de configuration en absorbant ou en émettant un quanta d'énergie. L'énergie de l'électron est associée à l'orbitale qu'il occupe. L'énergie d'un niveau électronique est souvent définie comme étant la somme des électrons se trouvant dans la même configuration en négligeant leurs interactions. La représentation exacte d'un système réel comportant énormément d'électrons nécessite de prendre en compte un nombre incalculable de configurations électroniques couplées. Plusieurs méthodes d'approximation numériques, plus ou moins complexes, se sont alors développées [26].

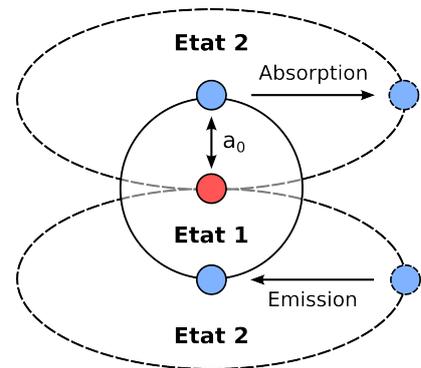


Figure 2.6 – Représentation des deux premières configurations électroniques. Un électron (bleu) peut changer d'état en absorbant ou en émettant un quanta d'énergie.

Les différences de charges entre les nuages électroniques et les noyaux des atomes (fig. 2.7a) créent un potentiel. Toutes les méthodes de calculs électroniques dans des solides cristallins partent de l'approximation des ondes de Bloch qui décrit la formation d'orbitales dans des systèmes périodiques multi-électrons (fig 2.7b)). La périodicité des potentiels induit un couplage des ondes jusqu'à obtenir une onde dite "de Bloch". L'approximation de la fonction enveloppe permet de décrire les ondes se propageant dans le matériau de potentiel moyen. Le déplacement des électrons dans des puits de potentiel (fig. 2.7a) peut se faire par effet tunnel si sa probabilité de présence dans le puits suivant n'est pas nulle. Il peut également se déplacer par saut successif sur les sites atomiques par activation thermique. Deux électrons sur un même niveau électronique peuvent également échanger leur place.

La rapidité et la précision du calcul dépendent de la technique utilisée [26]. Plus on considère d'effets différents et plus on prend en compte les interactions entre ces effets et plus la précision et le temps de calcul de la méthode augmentent. L'ajout de corrections et la prise en compte d'interactions supplémentaires augmentent la complexité et le nombre de paramètres nécessaires. Différentes méthodes numériques sont utilisées pour des études variées suivant les phénomènes physiques et les tailles de structures considérées. On regroupe les trois grandes familles de calculs pouvant être adaptés pour calculer la structure électronique confinée dans le tableau 2.1. On note pour chacune la limite de taille, une estimation du nombre de paramètres, des méthodes particulières ainsi que les types d'application où elles sont le plus utilisées.

Les méthodes les plus simples dérivent de la relation de dispersion de l'équation 2.2, également

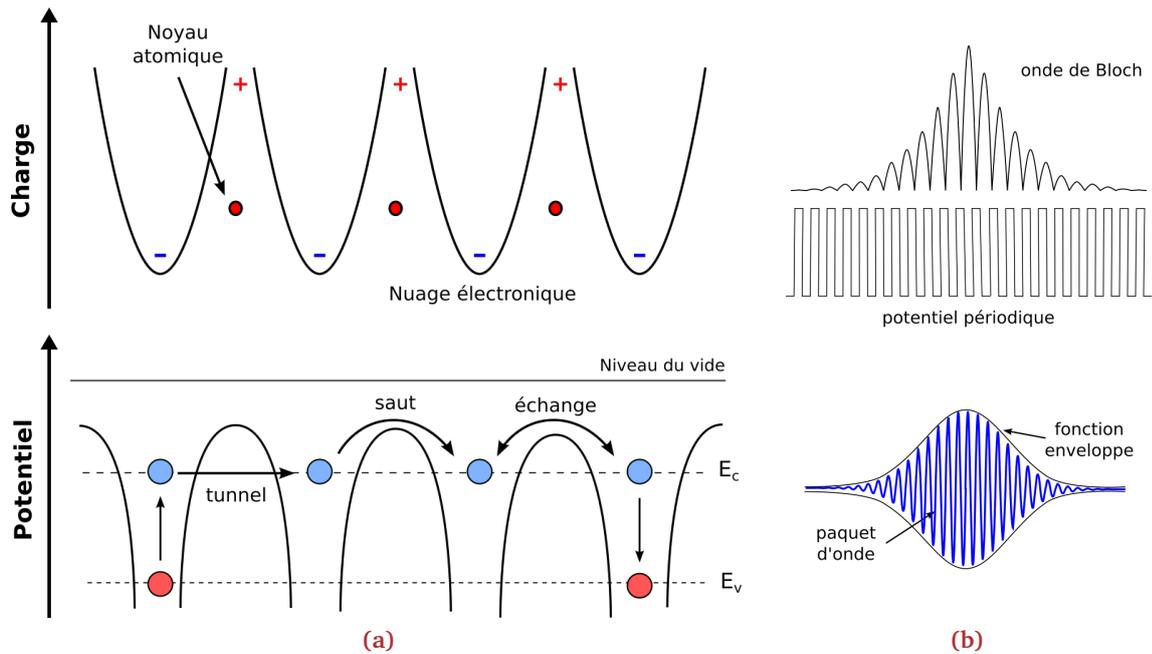


Figure 2.7 – Profils de charge et de potentiel d’un solide cristallin (a). Les différents mécanismes de transport des charges sont également représentés. Le théorème de Bloch permet de décrire l’état d’une charge dans le solide (b). Cette représentation, développée à l’origine pour les solides cristallins, peut également être considérée pour d’autres matériaux telles que les polymères organiques par exemple (les fonctions enveloppes formant des orbitales moléculaires).

appelée modèle de “particule-dans-une-boîte” (PIB). Ces modèles tels que les modèles de masse effective (EMA) [27] ou les méthodes de matrices de transfert quantique (QTMM) [28] sont rapides et décrivent la déviation générale par rapport au cas classique. Elles sont utilisables pour des structures de taille allant de la dizaine de nanomètres jusqu’à plusieurs micromètres. Ces méthodes sont donc largement utilisées pour tenir compte d’effets quantiques dans le domaine de l’électronique dont les composants sont typiquement de cette taille.

Des approches plus précises tiennent compte des différentes interactions avec la bande d’énergie considérée. Ces approches multibandes telles que la méthode “tight-binding” [29] ou la méthode $k \cdot p$ [30] sont les méthodes de prédilection pour évaluer les propriétés de structures de taille de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Ces méthodes sont de complexité moyenne et proposent plusieurs niveaux de précisions suivant le nombre de bandes considéré. L’inconvénient de ces méthodes pour l’approche recherchée dans cette thèse est que la complexité (et donc le temps de calcul) et le nombre de paramètres nécessaires augmentent très rapidement avec le nombre de bandes considéré. Il est important de noter que l’EMA est un cas particulier de la méthode $k \cdot p$ correspondant au calcul ne prenant qu’une seule bande en compte.

Les approches les plus précises sont des méthodes atomistiques et des simulations ab-initio. Les approches telles que les méthodes pseudopotentielles [31] (SEPM) ou les calculs issus de la théorie des fonctions de densité (DFT) [32] sont exactes mais leur complexité oblige à ne considérer que des amas atomiques de très petites dimensions (milliers d’atomes) à cause de limitation matérielles (utilisation de serveurs de calcul très puissants) et temporelles. On laisse de côté ces méthodes qui ne sont pas adaptées à la problématique de l’étude.

Dans ce travail, on cherche à évaluer de manière précise les propriétés électroniques avec une méthode. La méthode doit être rapide pour servir de premier élément pour déterminer d’autres propriétés. La résolution de l’équation de Schrödinger peut se faire de manière analytique (ab-initio ou structures simplifiées), mais la résolution de structures complexes et/ou de grandes

Famille	Précision	complexité (nb. paramètres)	Méthodes	Applications
masse effective	10 - >100 nm	-	EMA - QTMM	électriques optiques
multibandes	1 - 100 nm	+	KP - TB	électroniques magnétiques
atomistique ab-initio	0.1 - 50 nm	++	SEPM - DFT	moléculaires

TABLE 2.1 – Tableau regroupant les caractéristiques des différents calculs numériques considérés.

dimensions nécessite une approximation numérique. On choisit d'utiliser une approche basée sur l'approximation de la masse effective (EMA) et de corriger les déviations en incluant des corrections pour augmenter la précision.

2.3 Propriétés électroniques des nanostructures quantiques

On calcule les niveaux d'énergies et les fonctions d'ondes, solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps associée à une charge unique (électron ou trou) dans une structure de dimensions données. Pour résoudre l'équation nous utilisons une méthode balistique à laquelle nous incluons une correction sur la masse effective pour tenir compte de la non-parabolicité des bandes étudiées. Les paramètres d'entrées sont les dimensions de la structure, les masses effectives des charges, les décalages de bandes et les énergies de bande interdite des différents matériaux présents. Les paramètres matériaux sont extraits de la littérature et proviennent d'études analytiques et expérimentales.

On détaille premièrement l'approximation de la masse effective en indiquant d'où proviennent les déviations qui limitent la validité de cette méthode pour les structures de petites tailles. On présente ensuite la formulation de la méthode de résolution développée au cours de la thèse avant de proposer une correction à appliquer sur la masse effective pour augmenter la précision de la méthode. On abordera enfin des considérations diélectriques pour déterminer l'énergie de liaison des excitons.

2.3.1 Approximation par la masse effective, généralités et limites

Pour décrire l'état d'un système quantique, l'équation de Schrödinger utilise la formule d'Hamilton [33] qui énonce que l'énergie d'un système est la somme de ses composantes cinétique et potentielle. L'état considéré peut donc être décrit par un Hamiltonien H qui donne les caractéristiques énergétiques de la configuration considérée. Classiquement on écrit :

$$(2.5) \quad E = T + V = H$$

T - opérateur cinétique [eV]
V - opérateur potentiel [eV]
H - Hamiltonien du système [eV]

A l'échelle nanométrique, l'énergie cinétique de la charge est impactée par les interactions avec les autres charges à l'intérieur du solide. L'approximation de la masse effective permet de prendre en compte ces interactions directement dans le terme de masse de l'opérateur cinétique. Cela permet de transformer le problème de type corps-multiples en une étude sur un seul corps avec une masse effective m^* . On remplace le terme cinétique par la relation analytique de dispersion qui décrit les niveaux électroniques disponibles pour la charge dans le solide.

$$(2.6) \quad H = \frac{p^2}{2m^*} + V$$

p - moment cinétique, opérateur de l'impulsion [kg.m.s⁻¹]
 m^* - masse effective [m_0]
 V - opérateur du potentiel [eV]

Cette équation représente la dispersion énergétique comme une parabole, la masse effective de la charge est fixe et dépend du rayon de courbure de cette parabole. La courbure de la parabole est exprimée dans la dérivée seconde. Une courbure élevée conduit à une large valeur de la dérivée soit une grande masse effective et inversement.

Mais les structures de bandes ne sont pas des paraboles parfaites et l'approximation de la masse effective n'est valide que pour un petit domaine énergétique près des bords de bandes. Ce qui fait que le modèle EMA sera imprécis pour des énergies élevées, qui sont de plus en plus inexactes à mesure que l'énergie considérée s'éloigne du bord de bande. La non-parabolicité des bandes est la principale source d'erreur du modèle et nous chercherons à rectifier cette limitation par la suite. La deuxième grande source d'erreur provient des paramètres matériaux utilisés.

Cela rend donc difficile l'évaluation des structures de petites tailles du fait de l'augmentation de l'énergie par effet de confinement. L'autre cas limite de résolution avec les méthodes EMA sont les matériaux de petits gaps pour lesquels les énergies des photons considérés vont conduire à exciter des électrons loin des bords de bande [34]. On peut corriger cet effet afin d'améliorer la précision de la méthode en augmentant la masse effective (i.e. le rayon de courbure) avec l'énergie considérée.

Par souci de clarté, on représente schématiquement ces différents aspects sur la figure 2.8. Pour comparaison, on reporte également la forme des calculs avec la méthode k-p multi-bandes ainsi que celle des méthodes exactes ab-initio. La précision de la méthode k-p dépend du nombre de bandes utilisées. La prise en compte des interactions inter-bandes change le rayon de courbure pour se rapprocher de la structure de bande réelle. Les méthodes ab-initio donnent des résultats très proches des structures mesurées expérimentalement. Le rayon de courbure de la bande de conduction est choisi plus petit que celui de la bande de valence, ce qui indique que la masse effective de l'électron de conduction est moins élevée que celle de l'électron de valence. Cela s'explique par le fait que les électrons de valence, plus liés, interagissent plus fortement entre eux. Pour mener une étude la plus complète possible, on doit également considérer deux autres bandes (et leurs interactions). Ces bandes sont la bande des trous lourds et celle des trous légers. Il existe un troisième type de bande appelé bande de split-off qui est due à des interactions spin-orbite. Comme on ne s'occupe pas des effets magnétiques, on ne considère pas cette bande dans nos calculs.

2.3.2 Méthode balistique de résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger selon l'approximation de la masse effective est un modèle une-bande. L'approche la plus utilisée est la résolution par différence finie

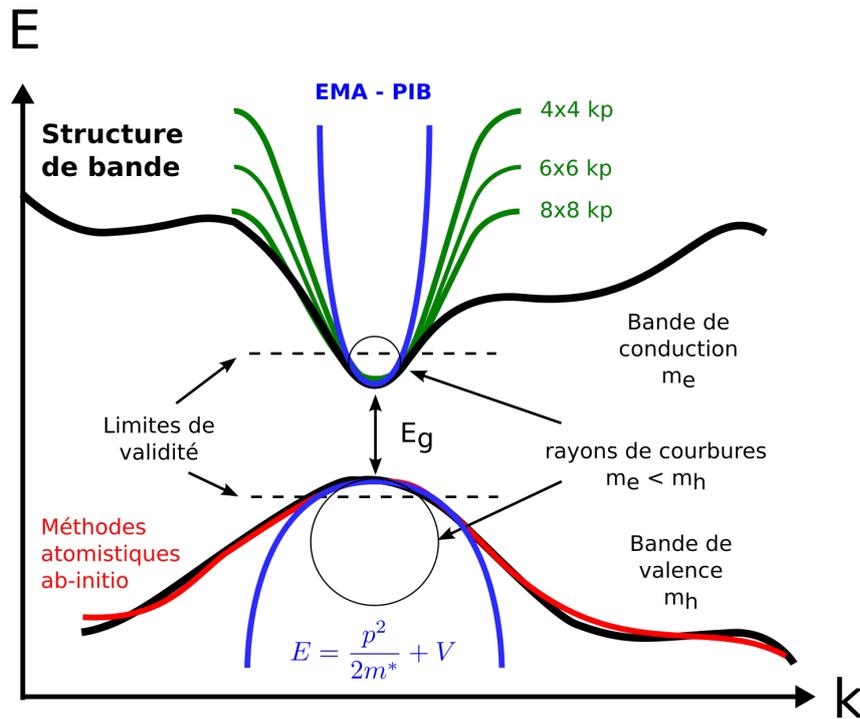


Figure 2.8 – Principe et limitation de l’approximation par la masse effective ainsi que comparaison avec des méthodes multi-bandes et analytiques

qui se traduit par un problème de matrice tridiagonale [35] ou un problème de conditions aux limites [36]. Les problèmes de conditions aux limites permettent l’utilisation de méthodes balistiques qui demandent moins de temps de calcul que la résolution des matrices tridiagonales [37]. Contrairement à des domaines tels que la chimie quantique, les méthodes balistiques sont rarement utilisées en physique des semiconducteurs [38].

L’équation de Schrödinger est la transposition en mécanique quantique de la formule d’Hamilton [33] qui énonce que l’énergie d’un système est la somme de ses composantes cinétique et potentielle. Elle permet de décrire l’évolution d’un système quantique au cours du temps selon l’égalité :

$$(2.7) \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi$$

ψ - vecteur propre [-]
H - Hamiltonien [eV]

ψ est le vecteur propre représentant l’état du système et H est l’Hamiltonien correspondant à l’énergie appliquée au système à un instant t . On cherche à retrouver par le calcul les propriétés intrinsèques de nanostructures de différents matériaux. On considère donc un système à l’équilibre dont les propriétés ne varient pas dans le temps. L’Hamiltonien se simplifie car l’énergie de la structure ne varie pas (ψ est fixé). On cherche donc des états stationnaires. Ainsi on peut réécrire l’équation de Schrödinger sous sa forme générale, indépendamment du temps. La deuxième simplification que l’on fait alors est de considérer le cas d’un système isolé de masse m^* . L’Hamiltonien qui représentait la somme des contributions des énergies cinétiques et potentiels de chacun des composants du système devient :

$$(2.8) \quad H\psi = E\psi = T\psi + V\psi$$

ψ - vecteur propre [-]
 E - énergie propre [eV]
 T - opérateur cinétique [eV]
 V - opérateur potentiel [eV]

Il est important de noter que tous les observables physiques peuvent être représentés par des opérateurs Hermitiens linéaires [39]. On rappelle que l'opérateur de l'énergie cinétique défini dans l'équation 2.6 contient l'opérateur de l'impulsion. En mécanique classique, la quantité de mouvement vaut $p = m\vec{v}$ pour un système de masse constante. En mécanique quantique cet opérateur vaut $p = -i\hbar\nabla$. L'opérateur de l'énergie potentielle est simplement le potentiel appliqué au système à une position donnée. Les deux opérateurs sont donc

$$(2.9) \quad T = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 \quad \text{et} \quad V = V(r)$$

m^* - masse de la particule [m_0]
 ∇ - gradient appliqué sur la position [-]

Finalement en regroupant les équations 2.8 et 2.9 on obtient la formulation générale de l'équation de Schrödinger pour le cas d'une masse constante par différence finie.

$$(2.10) \quad -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla_r^2\psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r)$$

m^* - masse effective de la particule dans la zone confinée [m_0]
 ∇_r - gradient appliqué sur la position r [-]
 $\psi(r)$ - valeur de la fonction d'onde [-]
 $V(r)$ - potentiel appliqué [eV]
 E - énergie de l'état stationnaire [eV]

Cette formulation convient dans le cas de structures homogènes isolées (i.e. confinées par un potentiel infini qui empêche les fonctions d'ondes de s'étendre hors de la structure). Pour évaluer des structures hétérogènes, il faut reformuler l'opérateur cinétique pour tenir compte d'une masse effective variable selon la position : $m^* \rightarrow m^*(r)$. Une attention particulière doit être portée sur le fait que l'ordre dans lequel l'opérateur d'impulsion p s'applique sur le vecteur propre ψ n'apparaît pas de façon explicite. Pour le retrouver on utilise les propriétés des opérateurs Hermitiens qui énoncent qu'ils sont égaux à leurs conjugués $T = T^\dagger$ et que le conjugué d'un produit d'opérateurs Hermitiens est donné par $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$. Ainsi la forme générale de T s'écrit [40] :

$$(2.11) \quad T = m^\alpha p m^\beta p m^\alpha \quad \text{avec} \quad 2\alpha + \beta = -1$$

m - masse de la particule [m_0]
 p - moment cinétique [kg.m.s^{-1}]

Il a été prouvé [41] [42] que la formulation la plus stable numériquement est obtenue pour $\alpha = 0$ et $\beta = -1$. L'équation de Schrödinger utilisée pour une masse variable est donc :

$$(2.12) \quad -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \frac{1}{m^*(r)} \nabla \psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r)$$

$m^*(r)$ - masse effective de la particule dépendante de la position r [m_0]
 ∇ - gradient appliqué sur la position r [-]
 $\psi(r)$ - valeur de la fonction d'onde [-]
 $V(r)$ - potentiel appliqué [eV]
 E - énergie de l'état stationnaire [eV]

La formulation Hermitienne impose des conditions de continuité aux interfaces. Pour pouvoir résoudre des hétérostructures on utilise les conditions aux frontières de BenDaniel-Duke [43] qui garantissent la continuité des masses aux interfaces. Pour une masse variable avec $\nabla(\frac{1}{m}\nabla)$ qui préserve la nature Hermitienne de l'Hamiltonien, cette condition s'écrit :

$$(2.13) \quad \frac{1}{m_1} \frac{d\psi_n}{dr} \Big|_{r^-} = \frac{1}{m_2} \frac{d\psi_n}{dr} \Big|_{r^+}$$

m - masse effective de la particule dépendante de la position r [m_0]
 ψ_n - valeur de la fonction d'onde du niveau considéré [-]

Maintenant que l'on a les formulations générales de départ, il faut ensuite les développer spécifiquement aux types de structures que l'on souhaite étudier. Afin d'obtenir une méthode rapide facilement applicable aux puits, fils et boîtes quantiques, on exprime le gradient selon la position en coordonnées cylindriques et sphériques pour profiter de la symétrie des structures.

On exprime la fonction balistique selon l'approximation de la masse effective de la fonction enveloppe de la fonction d'onde. Dans un système de coordonnées sphériques, la fonction enveloppe peut être décomposée en une partie radiale et une partie angulaire.

$$(2.14) \quad \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

ψ_{nlm} - fonction enveloppe de la fonction d'onde pour les nombres quantiques n , m et l [-]
 R_{nl} - partie radiale de la fonction enveloppe [-]
 Y_{lm} - partie angulaire de la fonction enveloppe [-]

La partie radiale $R_{nl}(r)$ correspond à la fonction enveloppe pour les nombres quantiques n (principal) et l (orbital) et est indépendante du magnétisme (nombre quantique m) La partie angulaire $Y_{lm}(\theta, \phi)$ est l'harmonique sphérique correspondant aux nombres quantiques l et m . Elle est indépendante de la position mais influencée par le magnétisme. On néglige cette composante qui pourra être appliquée aux fonctions d'onde pour les visualiser en 3D et l'on utilise $\psi_{nl}(r) = R_{nl}(r)$ pour les calculs.

Cela simplifie les calculs en les rendant unidimensionnels et nous permet d'obtenir les niveaux d'énergies dans les puits quantiques, les fils quantiques de section circulaire et les boîtes quantiques sphériques qui nous intéressent pour les cellules solaires hybrides. La résolution d'autres géométries nécessite le calcul complet sur tout le volume considéré, des corrections sur des volumes simplifiés (exemple : QDs de formes oblates en appliquant une correction du premier ordre sur une boîte sphérique de volume équivalent [44]) ou des développements linéaires des solutions 1D (exemple : boîtes cubiques ou parallélépipédiques [45]). Ce dernier aspect n'a pas été développé dans la thèse.

Pour connaître l'état d'un électron dans un système quantique on résout l'équation de Schrödinger indépendante du temps par différence finie. Les deux types de problèmes à résoudre que l'on

obtient par différence finie sont des problèmes de valeurs propres de matrices tridiagonales et des problèmes de valeurs aux limites. Nous avons choisi de résoudre cette dernière catégorie avec une méthode balistique extraite du livre de Harrison [46]. On s'appuie sur les différentes formes du gradient pour développer l'équation par différence finie et obtenir une fonction itérative que l'on peut utiliser dans la méthode de résolution balistique.

La solution de cette équation pour des états stationnaires implique d'avoir des fonctions d'onde qui satisfont des conditions aux limites qui font que les fonction d'ondes et leurs dérivées s'annulent à l'infini.

$$(2.15) \quad \psi_{n,l}(\pm\infty) \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\psi_{n,l}(\pm\infty)}{dr} \rightarrow 0$$

$\psi_{n,l}(r)$ - fonction enveloppe de la fonction d'onde [-]
 r - position [nm]

En pratique les infinies des conditions aux limites correspondent aux limites du domaine de calcul (infinies effectives). Comme $E_{n,l}$ est une inconnue de l'équation de Schrödinger, une fonction d'onde dépendante de r et de $E_{n,l}$ existe, même si elle ne tend pas vers 0 aux infinies (états non stationnaires). On peut donc approximer les solutions de $\psi_{n,l}(r, E_{n,l})$ en incrémentant $E_{n,l}$ pour chercher à satisfaire les conditions aux limites sur $\psi_{n,l}$. C'est le principe de la méthode balistique et la recherche des solutions pour $\psi_{n,l}(\infty, E_{n,l}) = 0$ peut être implémentée en utilisant des méthodes numériques d'approximation des racines d'une fonction réelle. On affine une première estimation de la solution par la méthode du point médian et on recherche l'annulation de la fonction en fin de domaine de calcul par la méthode de Newton-Raphson.

La figure 2.9 présente le déroulement du calcul. On incrémente l'énergie et la fonction enveloppe diverge successivement de $-\infty$ à $+\infty$. Au fur et à mesure des itérations, les derniers points du calcul se rapprochent des valeurs des conditions aux limites. Quand elle atteint un écart raisonnable, on utilise la méthode de Newton-Raphson pour converger vers la valeur approchée (à la précision souhaitée) de l'énergie pour laquelle la fonction d'onde va tendre vers zéro. Une fois la solution du niveau d'énergie trouvée on peut fixer la variable $E_{n,l}$ et recalculer $\psi_{n,l}(r, E_{n,l})$ pour avoir la fonction d'onde du niveau d'énergie considéré.

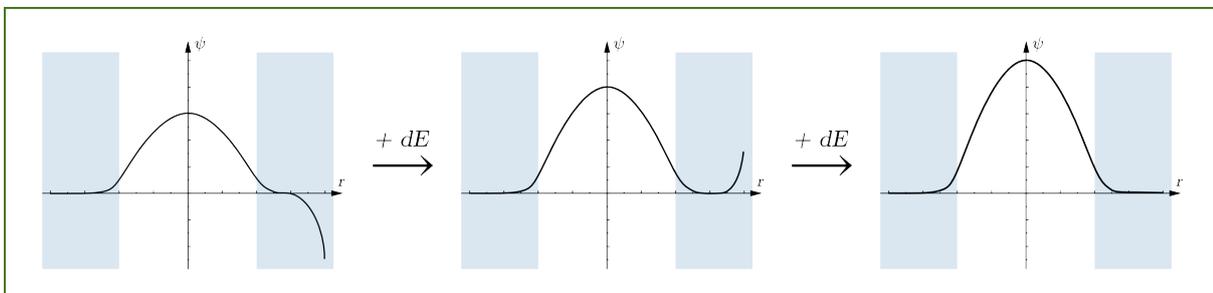


Figure 2.9 – Fonctionnement de la méthode : représentation schématique des trois dernières étapes du calcul sur le premier niveau $\psi_{0,1}$ dans un puits quantique fini, les zones bleues sont les barrières.

Les fonctions d'onde obtenues par cette méthode ne sont pas normalisées il faut donc accomplir la transformation suivante pour pouvoir les comparer :

$$(2.16) \quad \psi_{n,l}(r) \rightarrow \frac{\psi_{n,l}(r)}{\sqrt{\int \psi_{n,l}(r)^* \psi_{n,l}(r) dr}}$$

$\psi_{n,l}(r)$ - fonction enveloppe de la fonction d'onde [-]
 r - position [nm]

Les représentations par différence finie adaptées pour la méthode balistique des différentes formulations dans le cas d'une masse constante (puits, fils et boîtes respectivement) sont obtenues par développement de l'équation 2.10 :

$$(2.17) \quad \psi(r + dr) = \left[\frac{2m^*}{\hbar^2} dr^2 (V(r) - E) + 2 \right] \psi(r) - \psi(r - dr)$$

$$(2.18) \quad \psi(r + dr) = \frac{2r \left[2m^* (dr/\hbar)^2 (V(r) - E) + 2 \right] \psi(r) + (-2r + dr)\psi(r - dr)}{2r + dr}$$

$$(2.19) \quad \psi(r + dr) = \frac{r \left[2m^* (dr/\hbar)^2 (V(r) - E) + 2 \right] \psi(r) + (-r + dr)\psi(r - dr)}{r + dr}$$

m^* - masse effective de la particule dans la zone confinée [m_0]
 $\psi(r)$ - valeur de la fonction d'onde [-]
 $V(r)$ - potentiel appliqué [eV]
 E - énergie de l'état stationnaire [eV]

La condition de départ correspondant à $\psi_{n,l}(-\infty)$ est le premier point de notre maillage et donc doit être nul. Un déplacement dr impose que $\psi_{n,l}(dr)$ ait une valeur finie non nulle dont l'amplitude n'influe pas sur la valeur de l'énergie propre et peut donc être choisie arbitrairement, typiquement $\psi_{n,l}(0) = 0$ et $\psi_{n,l}(dr) = 1$. Les conditions initiales vont directement dépendre des conditions aux limites qui s'appliquent à la forme de la fonction enveloppe de la fonction d'onde et non à son positionnement en énergie qui sera celui de l'énergie du niveau correspondant. En effet, si l'on multiplie une fonction d'onde ψ (vecteur propre de l'équation de Schrödinger) par une constante, cela n'affecte pas la valeur propre (l'énergie E). Donc si le premier point du calcul est fixé, le second point pourra prendre n'importe quelle valeur plus grande. Ainsi le deuxième point est $A \times d\psi$ avec A arbitraire. Les autres points sont calculés par l'équation de la méthode balistique. Ces conditions de départ 0 et 1 vont ainsi conditionner la limite de l'amplitude de $A \times d\psi$ ce qui va donner une certaine échelle à la fonction enveloppe de la fonction d'onde. Ces conditions sont donc partiellement justifiées mathématiquement. Ces conditions de départ de la méthode balistique de résolution de l'équation de Schrödinger sont générales. Dans le cas de couches minces, elles peuvent être appliquées à tous les profils de potentiels, symétriques ou non, avec des barrières ou pas, et ce, pour des états symétriques, antisymétriques ou de parité non définie. Pour les symétries cylindriques et sphériques on étudie des structures isolées de type coeur-(multi)coquille(s). On simplifie le calcul en commençant à leur centre avec pour conditions de départ $\psi_{n,l}(0) = 1$ et $\psi_{n,l}(dr) = 1$. Des tests de convergence permettent de s'assurer pleinement de la validité de ces conditions.

Les différentes formulations de l'équation balistique sont développées en annexe ???. Elles correspondent aux calculs sur des (multi)puits quantiques, des nanofils de section circulaire et des boîtes sphériques. Les nanofils et les QDs peuvent être multicouches. De plus nous avons reformulé les équations itératives utilisées avec la méthode de résolution balistique sous forme d'un système d'équations couplées à la manière de [47] afin d'apporter une convergence plus rapide et une meilleure stabilité numérique. Nous avons observé une division par six du temps

de calcul dans tous les cas de figure. Cette accélération résulte d'une réduction des opérations algébriques à réaliser. En s'appuyant sur la simplification du calcul du changement de coordonnées, on présente une formulation générale, applicable aux structures ayant N dimensions confinées.

Formulation générale de l'équation de Schrödinger pour une masse variable :

$$(2.20) \quad -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{m^*(r)} + \frac{(N-1)}{r} \right) \frac{d}{dr} \psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r)$$

Equation itérative par développement fini pour résoudre avec la méthode balistique :

$$(2.21) \quad \psi(r+dr) = \left[\frac{2(dr)^2}{\hbar^2} \left(V(r) - E + \frac{1}{m^*(r+dr/2)} + \frac{1}{m^*(r-dr/2)} \right) \psi(r) - \frac{2r - m^*(r-dr/2)(N-1)dr}{2rm^*(r-dr/2)} \psi(r-dr) \right] \frac{2rm^*(r+dr/2)}{2r + m^*(r+dr/2)(N-1)dr}$$

Equations itératives couplées :

$$(2.22) \quad \begin{aligned} \psi(r+dr) &= \frac{rdm^*(r)}{r + (N-1)m^*(r)} \tilde{\psi}(r) + \psi(r) \\ \tilde{\psi}(r+dr) &= \frac{2dr}{\hbar^2} (V(r) - E) \psi(r) + \tilde{\psi}(r) \end{aligned}$$

-
- $m^*(r)$ - masse effective de la particule dépendante de la position r [m_0]
 - N - nombre de dimensions confinées [1,2,3]
 - $\psi(r)$ - valeur de la fonction d'onde [-]
 - $V(r)$ - potentiel appliqué [eV]
 - E - énergie de l'état stationnaire [eV]
 - $\tilde{\psi}$ - équation secondaire

Dans le cas d'une structure quantique 2D, on néglige le potentiel centrifuge en fixant le nombre quantique orbital l à zéro. Le moment angulaire total des particules relativistes représente les forces exercées par les moments angulaire des spins et des orbitales de l'ensemble des particules. Pour prendre en compte un moment angulaire non nul dans notre formulation on ajoute un terme de potentiel centrifuge (eq. 2.23). Ce terme permet de prendre en compte les interactions des orbitales circulaires et sphériques avec le potentiel.

$$(2.23) \quad V(r) \rightarrow V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+N-2)}{2r^N m^*(r)}$$

-
- l - nombre quantique angulaire [-]
 - $m^*(r)$ - masse effective de la particule dépendante de la position r [m_0]

On teste l'implémentation des différentes fonctions balistiques par rapport à la formulation analytique de l'équation 2.3. Les paramètres d'entrée du calcul sont représentés sur la figure 2.10a. On choisit un profil de potentiel fini (i.e. avec des barrières) pour tester l'implémentation de la méthode avec une masse variable. On vérifie notamment que la formulation de la masse variable converge bien vers la solution analytique si l'on augmente la hauteur de la barrière ce qui a pour effet de contraindre la fonction d'onde à l'intérieur de la zone confinée, ce qui se rapproche du modèle PIB.

Sur la figure 2.10b on peut voir que nous retrouvons les résultats analytiques des puits de potentiel infini avec notre méthode balistique. Nous avons choisi une échelle inverse pour les tailles afin d'exacerber les déviations sur les structures de petites tailles. Les écarts proviennent

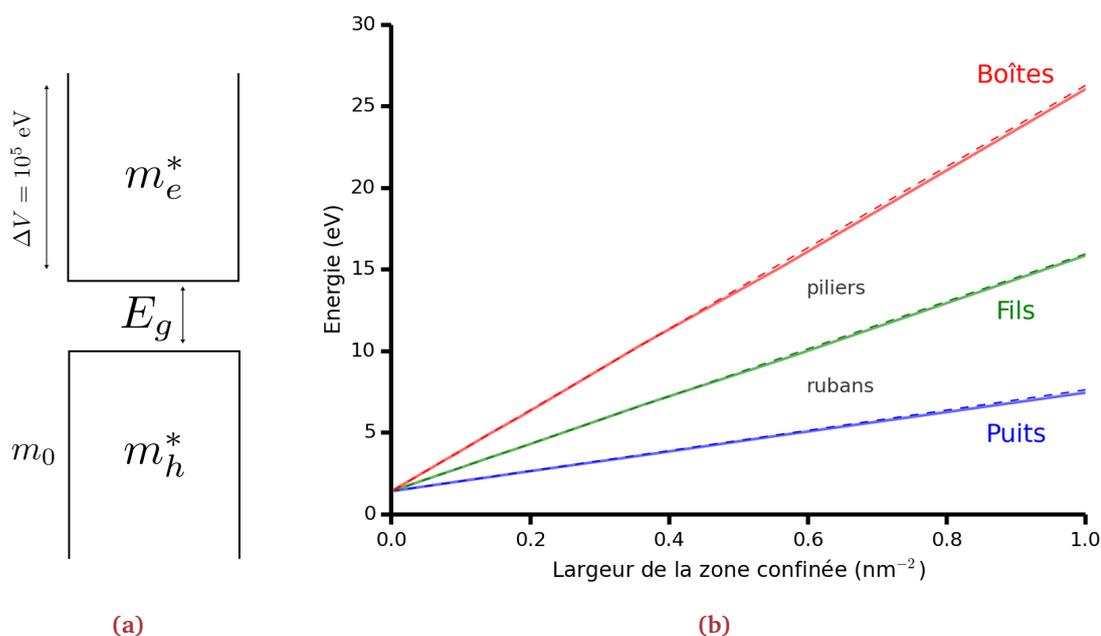


Figure 2.10 – Etude de la convergence de la méthode balistique sur un puits de potentiel infini. On vérifie que notre implémentation (traits pleins) se rapproche de la solution analytique (pointillés) pour des potentiels élevés (ici $\Delta V = 10^5$ eV). Les différents types de structures confinées sont indiqués. Les tailles vont de 20 nm à 1 nm.

des imprécisions numériques que l'on peut contrôler par les paramètres du déroulement du calcul. Ces paramètres sont d'une part la précision de la méthode de Newton-Raphson pour la recherche des zéros de la condition aux limites et son critère d'arrêt (fixé à 10^{-12} eV) et d'autre part le pas de l'incrément pour la recherche en énergie ($dE = 1$ meV) et la résolution spatiale du profil de potentiel (i.e. le pas de calcul dr). Le contrôle sur ces paramètres permet d'améliorer la précision du calcul et ainsi la comparaison avec des résultats analytiques existants mais, comme toujours, cela se fait au détriment du temps de calcul qui est à minimiser pour une utilisation optimale.

Un autre type d'écart provient du fait que l'on fixe les conditions à gauche de la structure et que l'on recherche la validation des conditions à droite. Cette asymétrie induit que le sens du calcul ne va pas donner les mêmes précisions. La formulation améliorée des équations couplées permet également de réduire cette "déviation gauche- droite" [47].

Les frontières du calcul agissant comme des barrières infinies, il est nécessaire que ces barrières soient assez éloignées pour ne pas affecter les énergies des charges confinées. Dans le cas simplifié de barrières infinies, cela ne pose pas de problèmes car les fonctions d'ondes ne s'étendent pas en dehors de la structure (i.e. les barrières n'existent pas). Pourtant cette hypothèse n'est pas valable car les barrières peuvent être très élevées (infinies effectives ex : 1000 eV) mais elles seront toujours finies et une partie de la fonction d'onde s'y propagera. Lors du calcul avec barrières finies une attention doit être portée à la taille des barrières entourant la structure d'étude. De trop petites frontières vont empêcher la fonction enveloppe de la fonction d'onde de converger (perte de surface de recouvrement) et de trop grandes barrières vont également faire diverger la fonction enveloppe vers $+\infty$ ou $-\infty$ sur la frontière d'arrivée du calcul. Cela arrive pour des frontières de très grandes tailles sans changer l'énergie. Ce cas n'est pas fréquent, il faut surtout faire attention pour les petites tailles de frontières qui touchent à la fois la fonction enveloppe (pas de décroissance exponentielle en dehors de la structure) et les énergies (sur-confinement par potentiel infini). Généralement une frontière comprise entre 5 et 10 nm d'épaisseur suffit à

rester dans la zone de convergence. Une vérification visuelle des formes des fonctions d'onde permet de s'en assurer.

La résolution spatiale dr n'a que peu d'influence sur l'énergie du niveau stationnaire, il faut néanmoins qu'elle permette de résoudre les croissance et décroissance de la fonction d'onde dans le cas de structures couplées notamment. Généralement un pas de calcul $dr = 0.01$ nm suffit pour obtenir une variation régulière de la fonction enveloppe. Il faut toutefois noter qu'il faut souvent augmenter la résolution spatiale dans le cas de structures périodiques couplées de petites dimensions afin d'obtenir une forme correcte de la fonction d'onde.

La résolution énergétique dE de la recherche en énergie de la fonction balistique conditionne la précision du calcul. Par défaut, on utilise $dE = 10^{-3}$ eV ce qui limite la précision au meV. On peut augmenter la résolution énergétique dans le cas d'étude de couplage entre structures confinées (résolution de l'effet Stark par exemple) ou pour étudier des bandes électroniques. On note que, comme l'on pouvait s'y attendre, la résolution énergétique, de même que la résolution spatiale, impactent fortement le temps de calcul.

La formulation générale sous forme d'équations couplées est originale et parfaitement adaptée au calcul rapide des niveaux électroniques dans les structures confinées. Cette méthode a fait l'objet d'une présentation à la conférence internationale SPIE Photonic West de San Diego [48] ce qui a conduit à une publication [49]. On y présentait aussi l'amélioration apportée par une correction sur la masse effective.

2.3.3 Correction de la non-parabolicité des bandes

Ce modèle numérique simple donne des résultats comparables à l'expérience mais, comme explicité précédemment, sous-entend que la structure de bande autour du point Γ ($\vec{k} = 0$) peut être décrite par une parabole $E_{\vec{k}} \approx E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$. On peut affiner cette méthode en incluant une correction sur la masse effective pour tenir compte du fait que les bandes étudiées ne sont pas réellement paraboliques.

En effet plus on s'éloigne du minimum de bande (i.e. énergies de plus en plus hautes) moins l'approximation parabolique est juste. On définit ainsi une masse effective non plus dépendante uniquement de la position mais aussi de l'énergie. Il existe différentes corrections de nonparabolicité, quelque unes faisant appel à l'énergie de Kane E_p . Après en avoir testé plusieurs, nous avons sélectionné une correction tirée du livre de Harrison [46] qui ne nécessite pas de paramètres supplémentaires. On modifie la masse selon :

$$(2.24) \quad m^*(r) \rightarrow m^*(r, E_{n,l}) = m^*(r) \left[1 + \left(1 - \frac{m^*(r)}{m_0} \right)^2 \frac{E_{n,l} - V(r)}{E_g(r)} \right]$$

$m^*(r)$ - masse effective de la particule dépendante de la position r [m_0]

$E_{n,l}$ - énergie du niveaux considéré [eV]

$V(r)$ - potentiel appliqué à la position r [eV]

$E_g(r)$ - gap de bulk du matériau à la position r [eV]

Cette correction de la non-parabolicité permet d'améliorer la résolution de structures de très petites dimensions (moins de 5 nm de diamètre) où les niveaux sont très confinés (hautes énergies). La correction est également utile pour la résolution des matériaux de gaps étroit ou dont la masse effective du trou est légère et les bandes moins paraboliques.

Une telle correction semble peu prise en compte par la communauté qui utilise soit des formulations EMA plus simples, soit directement des méthodes multibandes. Pourtant cette correction

permet de retrouver la précision de méthodes plus exigeantes telles que les méthodes $k\cdot p$, tight-binding ou pseudo-potentielles, comme on le montrera dans le chapitre 3. Nos calculs ont aussi montré que l'amélioration apportée par cette correction est très prononcée sur les niveaux excités.

2.3.4 Énergie de liaison de l'exciton

Une autre propriété électronique importante pour la description des nanostructures est l'énergie de liaison de l'exciton qui va décrire l'interaction électrostatique caractérisant la paire électron-trou formée après l'absorption d'un photon. Avec le gap, le calcul de cette quantité permet de connaître la position de la photoluminescence, caractéristique des recombinaisons radiatives. S'il y a plusieurs matériaux ou si le matériau présente des défauts ou contient des impuretés on observera plusieurs pics de photoluminescence correspondant aux énergies propres de ces constituants. Les défauts créent des niveaux intermédiaires dans le gap qui vont former des pièges de recombinaisons (fig. 4.12). De plus, dans le cas de cellules hybrides, l'énergie de liaison est également importante pour estimer l'efficacité de la création de charges aux interfaces.

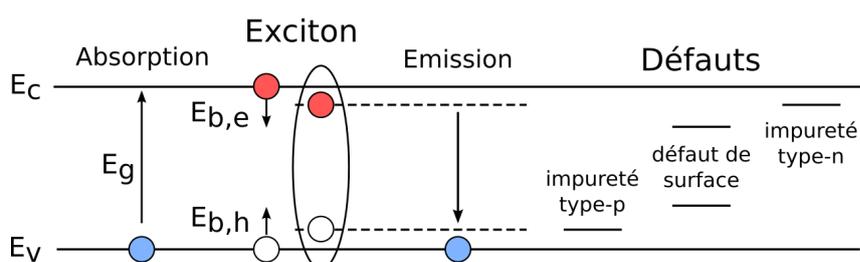


Figure 2.11 – Énergie de liaison des excitons. Les phénomènes de recombinaisons radiatives concernent les excitons ou les charges rencontrant un défaut.

Le mécanisme de création des excitons est représenté sur la figure 4.12. Une fois séparés l'électron et son trou subissent une attraction Coulombienne qui a pour effet d'attirer entre eux les deux niveaux et de décaler vers l'infrarouge la longueur d'onde d'émission lorsqu'ils se recombinaient radiativement. L'énergie nécessaire à la dissociation des excitons dépend de l'énergie de liaison. Pour obtenir l'énergie de l'exciton il faut ainsi corriger l'énergie de gap effective pour tenir compte de cette énergie de liaison E_b .

$$(2.25) \quad E_x = E_g + E_e + E_h - E_b$$

E_g - gap de bulk [eV]

E_e - énergie du premier niveau de l'électron [eV]

E_h - énergie du premier niveau du trou [eV]

E_b - énergie de liaison de l'exciton [eV]

On peut considérer l'énergie de liaison comme une simple attraction coulombienne entre deux charges (eq. 2.26). Cet effet est un effet local qui diminue en $1/r^2$ avec la distance. Pour les distances plus grandes, le mouvement des charges en réponse à un potentiel limite leur interaction. L'atténuation du champ électrique n'est donc que local, on parle alors d'écrantage.

$$(2.26) \quad E_b = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^2}$$

- $\epsilon_r(r_0)$ - permittivité diélectrique dépendante en taille [ϵ_0]
 r_0 - rayon de la sphère de volume équivalent de la zone confinée [nm]
 $\psi_{0,1}(r_h)$ - fonction d'onde du premier niveau du trou [-]
 $\psi_{0,1}(r_e)$ - fonction d'onde du premier niveau de l'électron [-]

Il existe différentes façons de calculer plus rigoureusement l'énergie de liaison. L'une d'entre elles est une méthode variationnelle qui décrit l'exciton sous la forme d'une particule hydrogénoïde dont la fonction enveloppe est un mélange des fonctions d'ondes des charges le composant et d'un paramètre qui va décrire leur mouvement relatif. Cette méthode variationnelle, adaptée de [46], est très lente et ne correspond donc pas à nos besoins. On utilise une méthode dépendant du recouvrement des orbitales considérées (les deux premiers niveaux) qui est décrite dans [50] :

$$(2.27) \quad E_b = \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_r(r_0)\epsilon_0} \int_0^{r_0} \psi_{0,1}^2(r_h)r_h dr_h \int_0^{r_h} \psi_{0,1}^2(r_e)r_e^2 dr_e$$

- $\epsilon_r(r_0)$ - permittivité diélectrique dépendante en taille [ϵ_0]
 r_0 - rayon de la sphère de volume équivalent de la zone confinée [nm]
 $\psi_{0,1}(r_h)$ - fonction d'onde du premier niveau du trou [-]
 $\psi_{0,1}(r_e)$ - fonction d'onde du premier niveau de l'électron [-]

Le calcul de E_b fait intervenir la permittivité effective ϵ_r de la structure comme paramètre. En première approximation on peut utiliser la permittivité diélectrique statique ϵ_s du matériau. La formulation ne nécessite alors que les fonctions d'ondes des charges comme paramètres d'entrée. Ce type de formulation est intéressante dans le cas de multi-puits quantiques ou de boîtes quantiques coeurs-(multi)coquilles pour lesquels il n'existe pas de solution semi-analytique [51]. D'autres modèles prennent en compte une permittivité dépendante de la taille. Nous avons d'implémenté la méthode de [50]. La dépendance en taille de la permittivité diélectrique, originalement développée par Hanken en 1956, a ensuite été réadaptée spécifiquement aux QDs en incluant une perturbation coulombienne [52].

$$(2.28) \quad \frac{1}{\epsilon_r(r_0)} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \left[1 - \frac{\exp(-r_0/\rho_e) + \exp(-r_0/\rho_h)}{2} \right]$$

avec $\rho_{e,h} = \left(\frac{\hbar}{2m_{e,h}^* \omega_{LO}} \right)^{1/2}$

- ϵ_∞ - permittivité diélectrique à fréquence infinie [ϵ_0]
 ϵ_s - permittivité diélectrique statique [ϵ_0]
 r_0 - rayon de la sphère de volume équivalent de la zone confinée [nm]
 $m_{e,h}^*$ - masse effective de la charge considérée [m_0]
 ω_{LO} - fréquence du phonon optique longitudinal [eV]

La détermination de la permittivité effective des nanostructures est cruciale pour déterminer la réponse optique, notamment l'absorption qui conditionne le rendement des cellules solaires. On présente par la suite notre méthode de calcul de la permittivité effective dans les structures quantiques.

Nous avons maintenant une méthode de calcul des niveaux électroniques pour les niveaux concernant l'absorption et l'émission. On décrit ensuite nos modèles optiques qui dérivent de ces résultats en utilisant les propriétés des transitions électroniques. Mais avant cela, il faut prendre

en compte des notions thermodynamiques de statistiques sur les porteurs pour connaître quels sont les niveaux peuplés ainsi que la densité de charge associée.

2.4 Effets thermodynamiques, influence de la densité de charges

Chaque matériau va avoir une densité de charges propre correspondant à sa nature. La densité de charge va avoir un effet électrostatique sur le potentiel électrique et conditionner la structure de bande des hétérojonctions à l'équilibre thermodynamique. Le nombre de charges sur les niveaux électroniques va aussi déterminer le poids associé aux transitions diélectriques entre ces derniers.

Dans cette section on rappelle la formulation de la densité de charges pour chacune des différentes géométries. Nous nous en servons pour déterminer le niveau de Fermi et la population de chaque niveau électronique à une certaine température. En associant les modèles des densités de charges avec notre formulation de résolution électronique, on a les éléments pour obtenir un modèle de calcul des structures de bande quantiques à l'équilibre.

2.4.1 Densité de charges

La densité d'état (DOS) est le nombre d'états d'énergie donnée disponibles dans la première zone de Brillouin (maille élémentaire du cristal). Plus généralement la densité d'état $g(E)dE$ est le nombre de charges dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume. La figure 2.12 représente la forme correspondante selon le nombre de dimensions confinées. On observe comme on pouvait s'y attendre que le nombre d'états disponibles diminue lorsque l'on confine les dimensions.

Les équations décrivant les densité d'états sur la figure 2.12 dérivent de la relation de dispersion dans une bande parabolique. On connaît maintenant la densité d'état disponibles. A l'équilibre thermique il doit y avoir un nombre égal de charges de signe opposé pour garantir un courant nul. On obtient la densité totale de charges ρ selon le nombre de chaque type de charge :

$$(2.29) \quad \rho(r) = q(p(r) - n(r) - N_a(r) + N_d(r))$$

$p(r)$ - densité de trous [cm^{-3}]
 $n(r)$ - densité d'électrons [cm^{-3}]
 N_a - concentration en ions accepteurs [cm^{-3}]
 N_d - concentration en ions donneurs [cm^{-3}]

Les concentrations en ions résultent du dopage ou d'impuretés. Pour calculer la DOS il faut donc déterminer les concentrations de charges sur un niveau déterminé. La concentration des charges sur un niveau d'énergie donné est déterminée par le produit de la probabilité de présence à cette énergie par la densité d'états disponibles. La probabilité de distribution est déterminée par la fonction de Fermi-Dirac (eq. 2.30).

$$(2.30) \quad f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E-E_F}{k_B T}}$$

E_F - niveau de Fermi [eV]
 T - température [K]

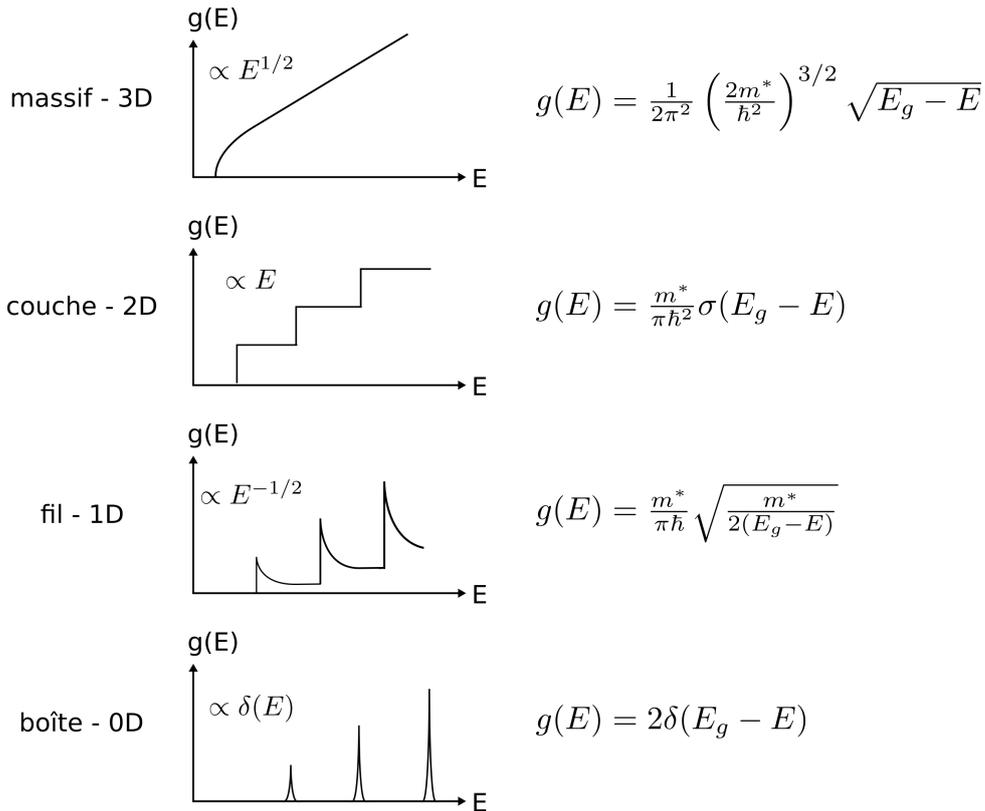


Figure 2.12 – Forme de la densité d'états dans les structures quantiques et équations correspondantes.

La concentration totale d'électrons n dans la bande de conduction et de trous p dans la bande de valence est donc :

$$(2.31) \quad n = \int_{E_c}^{\infty} f(E)g_c(E)dE$$

$$(2.32) \quad p = \int_0^{E_v} (1 - f(E))g_v(E)dE$$

$E_{c,v}$ - énergie du niveau de conduction et de valence respectivement [eV]

$g_{c,v}$ - densité d'états dans la bande de conduction et de valence respectivement [cm^{-3}]

$f(E)$ - distribution de Fermi-Dirac

[2.30]

A l'équilibre thermique, le niveau de Fermi est plat, on le fixe à 0 eV. On utilise ensuite l'équation de Poisson qui dérive de la loi de Gauss [53] sous sa forme différentielle pour évaluer l'effet de la densité locale des charges sur le potentiel électrique ϕ [54].

$$(2.33) \quad \nabla\phi = -\frac{\rho}{\epsilon_r\epsilon_0}$$

ρ - densité totale de charge (DOS) [cm^{-3}]

ϵ_r - permittivité diélectrique effective [ϵ_0]

La contribution du potentiel électrostatique obtenu par résolution de l'équation de Poisson déforme le niveau d'énergie considéré selon : $E_i = E_i - q\phi$. On résout numériquement cette équation par différence finie 1D en chaque point selon :

$$(2.34) \quad E_i = \frac{E_{i+1} + E_{i-1}}{2} - \frac{dr^2}{2} \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

ρ - densité de charge (DOS) [cm^{-3}]
 ϵ_r - permittivité diélectrique effective [ϵ_0]

Il faut calculer la densité locale des charges ρ pour chaque bande (i.e. $\rho_c = N_d - n$ et $\rho_d = p - N_a$) en résolvant l'équation de Poisson. Le potentiel électrostatique de ces charges a pour effet de modifier la position du niveau considéré ce qui change la densité de charge correspondante. Cette méthode numérique est donc auto-consistante. On représente le processus de calcul sur la figure 3.16. En connaissant les valeurs des affinités électroniques, des gaps de bande et des masses effectives des matériaux d'un système, on peut déterminer le diagramme de bande à l'équilibre thermique. On peut en vérifier l'implémentation par comparaison avec une solution analytique sur une structure simple, telle que la jonction pn de la figure 1.3.

2.4.2 Méthode de résolution de Schrödinger-Poisson

On calcule l'énergie de Fermi pour une température donnée ce qui permet de déterminer quels niveaux des bandes valence et de conduction sont peuplés par des charges. On commence par calculer l'énergie de Fermi E_F et le nombre de charges de chaque niveau N_i à 0 K puis on résout l'équation 2.37 pour les déterminer à une température T.

Connaissant le nombre de charge N et en utilisant la densité d'états g, on calcule E_F et N_i à 0 K.

$$(2.35) \quad E_F(0K) = \frac{N_i(0K)/g + \sum_i^n E_i}{i}$$

N - nombre de charges [cm^{-3}]
g - densité d'états [cm^{-3}]
 E_i - énergie du niveau i considéré [eV]

$$(2.36) \quad N_i(0K) = g(\eta_{c,v}(0K))$$

g - densité d'états [cm^{-3}]
 $\eta_{c,v}$ - écart de conduction ou de valence avec $E_F(0K)$ [eV]

Pour d'autres températures on intègre la distribution de Fermi-Dirac et l'on résout numériquement l'équation 2.37. Le terme $\eta_{c,v}$ vaut $\eta_c = E_F - E_i$ et $\eta_v = E_i - E_F$ selon que l'on considère un niveau dans la bande de conduction ou de valence.

$$(2.37) \quad N = g k_B T \sum_i^n N_i = g k_B T \sum_i^n \ln \left(\exp \left(\frac{\eta_{c,v}}{k_B T} + 1 \right) \right)$$

g - nombre de charge surfacique [cm^{-2}]
T - température [K]
 $\eta_{c,v}$ - écart de conduction ou de valence avec le niveau de Fermi E_F [eV]

On rappelle que l'on exprime la densité électronique comme la somme du nombre de charges sur chacun des niveaux, multiplié par la probabilité de présence. D'un point de vue quantique, la probabilité de présence est la valeur absolue de la fonction d'onde au carré $|\psi_i(r)|^2$. Nous utilisons

les fonctions d'onde calculées avec la méthode présentée précédemment pour déterminer de façon plus précise la densité locale de charges présentes sur chaque niveau.

$$(2.38) \quad N = \sum_i^n N_i |\psi_i(r)|^2 = \sum_i^n \ln \left(\exp \left(\frac{\eta_{c,v}}{k_B T} + 1 \right) \right) |\psi_i(r)|^2$$

$\eta_{c,v}$ - écart de conduction ou de valence avec le niveau de Fermi E_F [eV]

T - température [K]

$\psi_i(r)$ - fonction d'onde dépendante de la position [-]

Le couplage de la résolution des équations de Poisson et de Schrödinger pour déterminer les courbures de bande dues à la mise en contact de nanomatériaux hétérogènes est appelé méthode de Poisson-Schrödinger. Les étapes de la résolution du calcul de Poisson et Poisson-Schrödinger sont indiquées sur la figure 2.13.

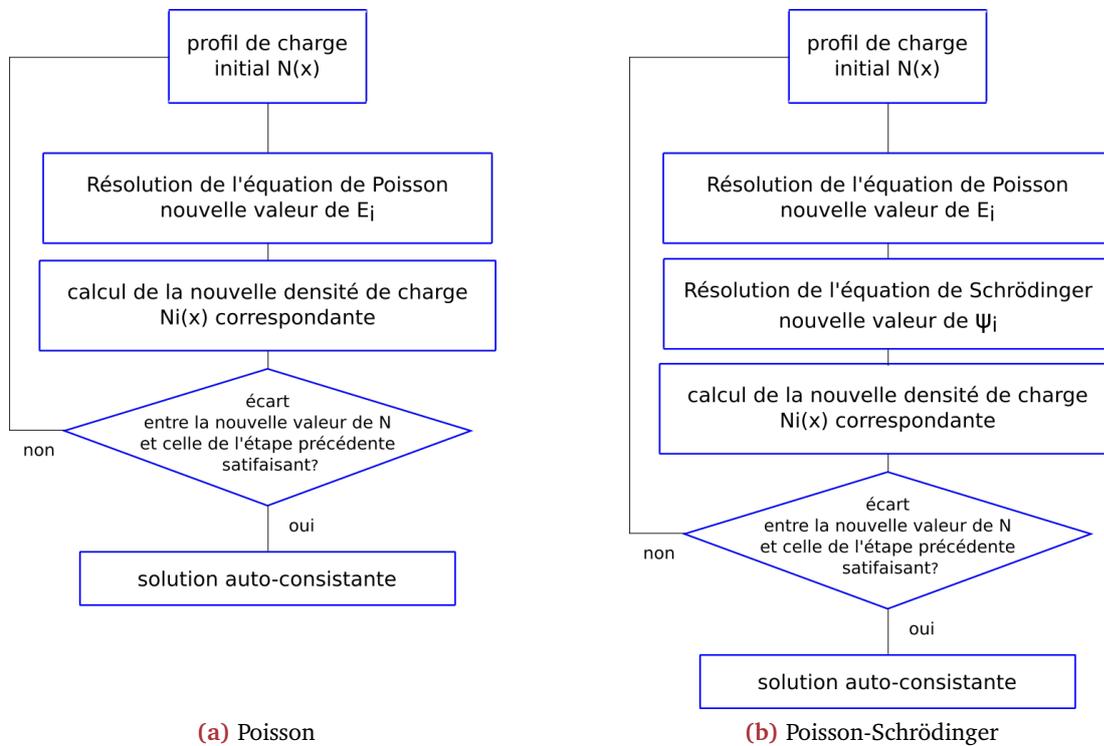


Figure 2.13 – Déroulement des méthodes de résolution de Poisson et Poisson-Schrödinger

On peut calculer la position des bords de bandes des nanostructures avec la méthode balistique et utiliser la méthode de Poisson-Schrödinger pour évaluer la structure de bande prenant en compte des effets de charge lors du contact entre deux matériaux. On est donc en mesure d'optimiser le comportement optoélectronique d'un dispositif. On peut également utiliser ces résultats pour déterminer les propriétés optiques avec l'approximation des dipôles diélectriques.

2.5 Propriétés optiques des nanostructures

La détermination des propriétés optiques des nanostructures est importante pour les applications optoélectroniques, notamment l'indice de réfraction des structures quantiques dont l'évaluation

n'est pas encore bien établie [55]. L'indice effectif (ou la permittivité effective, ces deux grandeurs étant reliées) nous intéresse particulièrement car il établit la vitesse de propagation des ondes optiques dans un matériau. Dans le cas du photovoltaïque, les propriétés optiques qui nous intéressent sont la réflexion, la transmission et l'absorption (RTA). Comme explicité dans le chapitre précédent, on cherche notamment à maximiser l'absorption sur le domaine du spectre solaire. Pour déterminer la permittivité on utilise une approche électrostatique en considérant les propriétés dipolaires des transitions entre niveaux électroniques.

On commence par décrire les propriétés des transitions que l'on utilise avant de décrire les formulations utilisées pour déterminer l'absorption des nanostructures quantiques. Ces formulations dérivent de la règle d'or de Fermi. On étudie ensuite les effets électrostatiques sur la permittivité pour calculer la permittivité relative et donc l'indice de réfraction effectif de ces structures.

2.5.1 Propriétés des transitions électroniques

Une fois les niveaux d'énergies et les fonctions d'onde déterminés, on s'intéresse aux mécanismes de transition des charges entre les niveaux, notamment la probabilité et l'amplitude de transition pour en dégager les propriétés optiques. Pour ce faire on calcule les éléments de calcul matriciel des transitions dipolaires qui sont les intégrales de recouvrement des fonctions d'ondes pour en déduire la force des oscillateurs représentant ces transitions. Le moment de transition dipolaire entre un niveau initial i et final j s'écrit selon l'approximation du dipôle électrostatique [56].

$$(2.39) \quad M_{ij} = \langle \psi_j^*(r) | r | \psi_i(r) \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty \psi_j^*(r) \times r^N \times \psi_i(r) dr$$

$\psi_i(r)$ - fonction enveloppe de l'onde du niveau de départ [-]
 $\psi_j(r)$ - fonction enveloppe de l'onde du niveau d'arrivée [-]
 r^N - position dans une structure confinée dans N dimensions [m]

Ce moment de transition dipolaire ne dépend que des formes des fonctions enveloppes. Il devient négligeable pour des niveaux de même parité du fait de la symétrie des enveloppes. Ce moment dipolaire est le même selon que la transition s'effectue par excitation (absorption) ou par désexcitation (thermalisation ou photoluminescence) : $M_{ij} = M_{ji}$. Le facteur $1/N$ apparaît du fait de l'intégration des harmoniques cylindriques et sphériques.

La définition du moment dipolaire va conduire à l'apparition de règles de sélection des transitions (figure 2.14). En effet, si les formes des fonctions d'onde des niveaux de la transition sont semblables, l'intégrale de recouvrement s'annule. Il n'y a donc pas de moment dipolaire ce qui va conduire à l'annulation de la force de l'oscillateur associé : la transition ne participe donc pas aux propriétés optiques. Cet effet apparaît pour des transitions entre niveaux de même parité (transitions entre le premier et le troisième niveau d'une bande par exemple). Mais si l'on considère des structures dont le profil de potentiel n'est pas symétrique, les règles de sélection ne sont plus valables.

On peut ensuite calculer la force de l'oscillateur associée à la transition. Traditionnellement la force de l'oscillateur est définie par

$$(2.40) \quad f_{ij} = \frac{2m_c^* \Delta E_{ji}}{\hbar^2} |M_{ij}|^2, \quad f_{ij} = -f_{ji}$$

m_c^* - masse effective du milieu confiné [m_0]
 ΔE_{ji} - différence d'énergie entre les deux niveaux [eV]
 M_{ij} - moment dipolaire [dr]

[2.39]

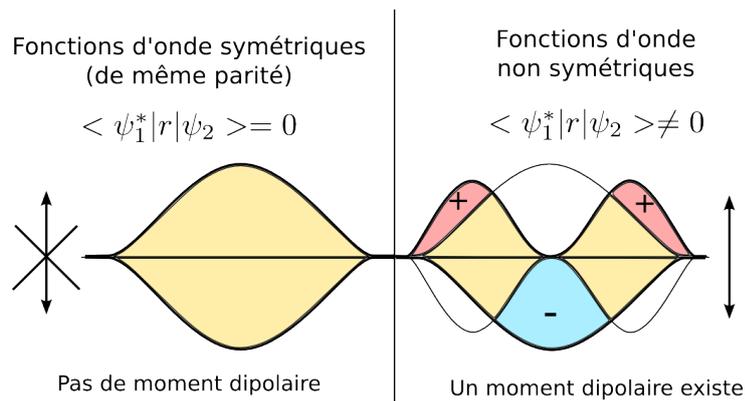


Figure 2.14 – Schématisation de la création d'un moment dipolaire résultant de l'intégrale de recouvrement des deux fonctions d'onde des niveaux de la transition. Le moment nul pour les niveaux de même parité est à l'origine des règles de sélection des propriétés optiques.

Cette formulation pour une masse effective constante est associée à la sommation de Thomas-Kuhn (eq. 2.41) qui énonce que toutes les transitions d'un état initial vers une niveau de parité différente s'additionnent pour donner N , le nombre de particules du système (ici 1 électron).

$$(2.41) \quad \sum_{j \neq i} f_{ij} = N$$

f_{ij} - force de l'oscillateur [m]

[2.40]

Cette formulation ne convient que dans le cas d'une structure homogène infinie car dans une structure finie, la masse effective dépendante de la position induit que la fonction d'onde s'étend hors de la zone de confinement. Cette formulation reste tout de même correcte dans de nombreux cas pour lesquels la particule est entièrement comprise dans le coeur et donc on peut utiliser m_c^* . On reformule l'équation 2.40 pour prendre en compte la dépendance spatiale de la masse effective [57].

$$(2.42) \quad f_{fi} = \frac{2\Delta E_{ji} |M_{if}|^2}{\hbar^2 \langle \psi_i | \frac{1}{m^*(r)} | \psi_i \rangle}$$

$E_{f,i}$ - énergie du niveau final et initial respectivement [eV]

M_{ij} - moment dipolaire [dr]

ψ_i - fonction enveloppe de l'onde du niveau initial [-]

m^* - masse effective du niveau initial [m_0]

La force de l'oscillateur est directement reliée à l'absorption. On simule ensuite le spectre d'absorption en partant de la règle d'or de Fermi qui donne les taux de transitions entre les différents niveaux.

2.5.2 Règle d'or de Fermi et absorption

Nous avons maintenant tous les éléments pour simuler le spectre d'absorption des nanoparticules. On s'appuie sur la règle d'or de Fermi qui donne la probabilité de transition entre deux états sous l'action d'une perturbation.

$$(2.43) \quad \Gamma_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ij}|^2 \rho$$

M_{ij} - moment dipolaire [nm] [2.39]
 ρ - densité de charge (DOS) [cm^{-3}] [2.29]

Nous utilisons une formulation simplifiée de l'absorption, proche de celle utilisée par Sirtori et al. [58]. Cette approche décrit l'atténuation de la lumière d'une certaine fréquence arrivant à un angle donné sur un matériau d'épaisseur L de permittivité ϵ_r .

$$(2.44) \quad \alpha(\hbar\omega, \theta) = \hbar\omega \times \frac{n_r(\hbar\omega)}{c} \frac{\sin^2(\theta)}{\cos(\theta)} L \times \text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon_r(\hbar\omega)} \right)$$

ω - fréquence de l'onde incidente [Hz]
 θ - angle d'incidence à la normale [°]
 ϵ_r - permittivité diélectrique effective [ϵ_0]
 n_r - partie réelle de l'indice de réfraction effectif [-]

Cette approche nécessite de connaître la permittivité effective et l'indice de réfraction effectif dépendants de la fréquence incidente et n'utilise pas de résultats quantiques évoqués précédemment. Toutes les propriétés dipolaires caractérisant une transition sont comprises dans la formulation de la permittivité ϵ_r . On utilise également la règle d'or de Fermi pour faire apparaître un terme de statistique des porteurs. Finalement, l'absorption en fonction du photon incident est déterminée en sommant l'absorption effective de chacune des transitions [59].

$$(2.45) \quad \alpha(\hbar\omega) = \sum \alpha_{ij}(\hbar\omega) = \sum \hbar\omega \frac{16\pi^2 \beta_{\text{FS}} \Delta N_{ji}}{n_r(\hbar\omega) V_{\text{conf}}} |M_{ij}|^2 \delta(\Delta E_{ji} - \hbar\omega)$$

ω - fréquence de l'onde incidente [Hz]
 ΔN_{ji} - différence du nombre de charges des niveaux [°]
 n_r - indice de réfraction effectif [-]
 V_{conf} - Longueur, surface ou volume de confinement [nm^N]
 M_{ij} - moment dipolaire [nm] [2.39]
 $\delta(\Delta E_{ji} - \hbar\omega)$ - élargissement homogène [eV] [2.46]

La fonction $\delta(\Delta E_{ji} - \hbar\omega)$ va conditionner la forme du pic d'absorption sous la forme d'une lorentzienne de largeur Γ empiriquement fixée à 10 meV. Dans la réalité, la largeur d'un pic d'absorption va dépendre de la température qui a pour effet d'élargir les niveaux mais aussi de la distribution en taille des QDs étudiés qui va fournir des niveaux différents.

$$(2.46) \quad \delta(\Delta E_{ji} - \hbar\omega) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\Gamma}{(\hbar\omega - \Delta E_{ji})^2 + \Gamma^2} \right]$$

ΔE_{ji} - différence d'énergie entre les niveaux [eV]
 ω - fréquence de l'onde incidente [Hz]
 Γ - élargissement [eV] [2.47]
 θ - angle d'incidence à la normal [°]
 ϵ_r - permittivité diélectrique effective [ϵ_0]
 n_r - partie réelle de l'indice de réfraction effectif [-]

On peut soit fixer l'élargissement Γ à une valeur empirique de 10 meV, soit décrire un élargissement homogène dont la largeur à mi-hauteur Γ est conditionnée par le taux de relaxation.

$$(2.47) \quad \Gamma = \hbar \left(\frac{1}{2\tau_{ji}} + \frac{1}{T_\phi} \right)$$

τ_{ji} - temps de relaxation du niveau j vers le niveau i [s]
 T_ϕ - temps de déphasage [s]

Pour évaluer de façon complète l'absorption de la structure, il faut prendre en compte l'absorption interbande entre les différentes bandes de valence (trous lourds, trous légers et split-off) et la bande de conduction ainsi que les phénomènes d'absorption intrabandes à l'intérieur de chacune des bandes. Dans ce manuscrit on étudie seulement la bande de conduction et celle de valence des trous lourds qui sont les plus susceptibles de participer aux transitions optiques. On affinera éventuellement cette démarche pour parfaire la compréhension des mécanismes d'absorption et d'émission et la fidélité des comparaisons de spectres simulés et expérimentaux.

Ces formulations nécessitent l'introduction d'un indice de réfraction ou d'une constante de permittivité diélectrique en paramètre d'entrée. On peut utiliser les valeurs statiques de ces quantités dans la deuxième formulation de l'absorption (eq. 2.45). On utilise alors un profil de permittivité que l'on moyenne par la fonction d'onde à la manière de la masse dans l'équation 2.42. Mais la modélisation précise des structures nécessite de connaître la dépendance fréquentielle de ces quantités. Pour s'affranchir de cette limitation, on détermine la permittivité effective en prenant en compte les propriétés diélectriques des transitions.

2.5.3 Permittivité effective des structures confinées

Afin de poursuivre la modélisation des propriétés des structures quantiques nous présentons une méthode pour déterminer la permittivité effective de telles structures. La permittivité diélectrique et sa quantité complémentaire, la susceptibilité sont les grandeurs caractéristiques de la difficulté de création d'un champ électromagnétique dans un matériau. Cette quantité provient des interactions électrostatiques des charges dans le matériaux. Chaque type d'interaction va perturber différemment la permittivité. On présente la forme des composantes de la permittivité d'une transition selon la nature de l'interaction sur la figure 2.15. Les différentes perturbations selon le type d'interaction correspondent à des plages énergétiques différentes. Nous nous concentrons sur les interactions électrostatiques de type électronique et atomique. Les relations reliant la permittivité diélectrique à l'indice de réfraction sont également annotées.

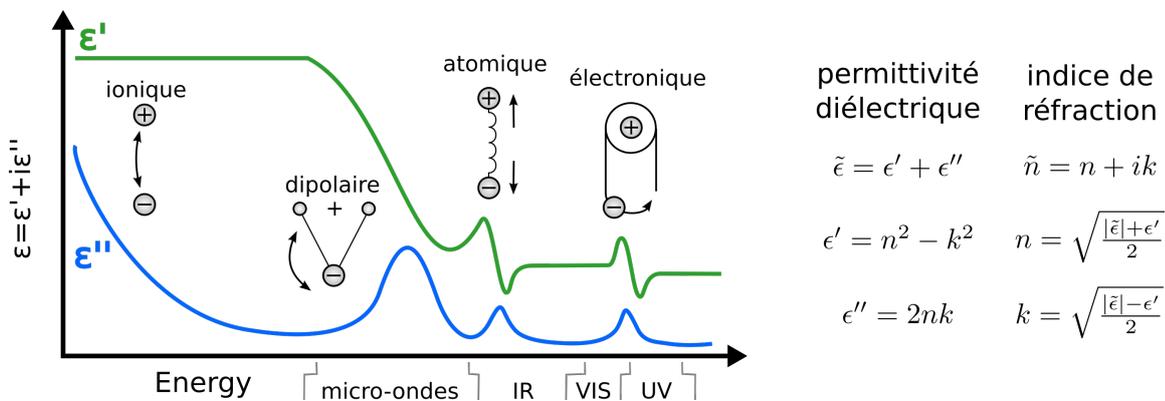


Figure 2.15 – Représentation schématique de la permittivité associée à une transition diélectrique en fonction de l'énergie. On reporte également les types de phénomènes physiques activés par l'énergie ainsi que les relations reliant la permittivité et l'indice de réfraction. (adaptée d'une source wikimedia)

Comme énoncé précédemment, on peut utiliser la permittivité statique de bulk. On peut en-

suite chercher à obtenir une permittivité moyenne par niveau électronique. Les interactions diélectriques correspondant aux transitions électroniques perturbent le profil de permittivité. On suppose que cela perturbe la conductivité locale ce qui affecte la susceptibilité. La permittivité effective est donc obtenue en sommant les changements de permittivité de toutes les transitions.

$$(2.48) \quad \frac{1}{\epsilon_r(\hbar\omega)} = \frac{1}{\epsilon_r} \left(1 - \sum \chi_{ij} \right) = \frac{1}{\epsilon_r} \left(1 - \sum_i \sum_j \frac{\epsilon_r (\hbar\omega_{p,ij})^2}{(\hbar\omega)^2 + (\hbar\omega_{ij})^2 - 2i\gamma_{ij}\hbar\omega} \right)$$

χ_{ij} - susceptibilité diélectrique de la transition de i vers j [cm⁻³]
 ω - fréquence de l'onde incidente [Hz]
 ω_{ij} - différence fréquentiel associée à la transition [Hz]
 $\omega_{p,ij}$ - fréquence plasma de la transition la transition [Hz] [2.49]
 γ_{ij} - élargissement de la transition [eV]

La fréquence plasma est la fréquence de résonance des nuages électroniques des oscillateurs des transitions. On ne considère pas les effets thermiques de mouvement des électrons, la fréquence plasma est définie comme :

$$(2.49) \quad \omega_{p,ij} = \sqrt{\frac{\Delta N_{ji} q^2}{m^* \epsilon_r \epsilon_0}}$$

ΔN_{ji} - différence du nombre de charges des niveaux [°]
 m^* - masse effective [m₀]
 ϵ_r - permittivité effective [ε₀]

L'élargissement des transitions γ_{ij} diélectriques dépend principalement de l'agitation thermique. Cette quantité sera donc propre aux niveaux constitutifs de la transition. Pour le moment nous varions cette quantité pour nous rapprocher des résultats expérimentaux. Nous avons observé que γ_{ij} prenaient des valeurs comprises entre 1 meV et 5 meV.

La différence de charge entre les niveaux entraîne une polarisation de la transition. Cela induit un champ inverse de dépolarisation qui affectent les fréquences de résonance. On ajoute une dépolarisation en ajoutant les décalages dus aux fréquences plasma des transitions sur la fréquence de transition : $\omega_{ij} = \sqrt{\omega_{ij}^2 + \omega_{p,ij}^2}$.

Et finalement on prend en compte l'influence du champ électromagnétique induit par les dipôles de toutes les transitions avec une méthode matricielle [60]. Cette méthode utilise la longueur d'interaction entre les dipôles et le champ électrique pour déterminer une nouvelle valeur de la fréquence plasma $\omega_{p,ij} = \sqrt{\Delta(N_{ji}q^2)/(m^*\epsilon_r\epsilon_0 L_{ij})}$.

$$(2.50) \quad L_{ij} = \frac{\hbar^2}{2S_{ij}m^*\hbar\omega_{ij}}$$

ΔN_{ji} - différence du nombre de charges des niveaux [°]
 m^* - masse effective [m₀]
 ϵ_r - permittivité effective [ε₀]

Le tenseur de longueur S_{ij} introduit par Allen, Tsui et Vinter en 1976 est défini comme :

$$(2.51) \quad S_{ij} = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{ij}^2} \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^2 \int_0^\infty \left(\frac{d\psi_j}{dr} \psi_i - \psi_j \frac{d\psi_i}{dr} \right)^2 dr$$

ΔN_{ji} - différence du nombre de charges des niveaux [°]

m^* - masse effective [m_0]

ϵ_r - permittivité effective [ϵ_0]

Cette méthode permet de prendre en compte les couplages entre les transitions. En effet si plusieurs transitions énergétiquement proches sont peuplées par des charges, les fréquences de résonance plasma peuvent se coupler. L'efficacité de couplage dépend de la longueur d'interaction avec le champ électromagnétique. Ainsi une transition peut capter les moments dipolaires avoisinants et l'on peut observer une transition exaltée au détriment des autres sur un spectre d'absorption [61].

On utilise les permittivités effectives calculées pour modéliser l'absorption. On a choisi un modèle sur lequel on apporte des corrections pour tenir compte des effets de dépolarisation qui décalent la fréquence des transitions et des effets de couplage diélectrique des transitions multiples. Dans le cas des boîtes quantiques qui nous intéressent dans les applications photovoltaïques, il est intéressant de comparer les permittivités avec celle de l'équation 2.28.

Conclusion

Après avoir introduit les notions concernant les nanostructures, nous avons étudié les notions de confinement quantique. Cet effet dépendant de la taille change les propriétés électroniques des matériaux. C'est particulièrement intéressant pour des applications optoélectroniques car cela permet de profiter de propriétés uniques et d'atteindre des conditions particulières inexistantes dans les matériaux massifs. Nous avons implémenté des modèles numériques pour étudier les propriétés fondamentales des nanostructures quantiques. On s'intéresse notamment aux modifications de la structure électronique, de la densité de charges et de la permittivité effective.

Pour calculer les niveaux d'énergies dans les structures confinées nous sommes partis d'un modèle balistique [46] selon l'approximation de la masse effective (EMA). Nous avons ensuite développé cette approche aux cas de nanofils de section circulaire et de boîtes quantiques sphériques [49]. Pour accélérer encore le calcul, nous avons ensuite reformulé l'équation itérative en un système de deux équations couplées [47]. Nous avons remarqué qu'il faut apporter une correction pour résoudre des structures de petites tailles ou de matériaux de gap étroit où il est généralement admis que l'approximation par la masse effective ne fonctionne pas. La correction sur la masse effective proposée permet de retrouver la précision de méthodes plus exigeantes nécessitant un temps de calcul plus long et un plus grand nombre de paramètres d'entrée. On étudie ensuite les statistiques sur les porteurs de charges pour déterminer la population de chaque niveau. La densité de charge électronique induit des effets diélectriques qui modifient les états électroniques. On utilise la méthode de Poisson-Schrödinger pour étudier la déformation de la structure électronique. On approxime enfin les transitions électroniques comme des dipôles diélectriques dont les propriétés nous servent à calculer la permittivité effective et l'absorption dans les structures quantiques.

Les codes numériques développés permettent l'étude à l'échelle nanométrique de semiconducteurs variés. Tout au long de notre démarche nous avons privilégié les modèles simples et cherché à limiter le nombre de paramètres. Ces calculs sont génériques et rapides pour pouvoir évaluer de nombreux cas de figure dans une approche d'optimisation. Les avantages et les limites de notre approche ont été mis en avant. Nous apportons des corrections pour dépasser les limitations. Nous avons réalisé des tests validant l'implémentation des différents calculs. On peut ainsi étudier l'effet du confinement sur les niveaux électroniques des boîtes quantiques sphériques.

On dispose donc d'un outil pour trouver des associations de matériaux à utiliser pour fabriquer des cellules hybrides organiques-inorganiques. Pour le moment ces calculs se font sur un profil unidimensionnel ce qui limite les études sur l'état de la morphologie de la couche active. On présente également une méthode pour estimer la permittivité effective de structures confinées, sur la base de considérations thermodynamiques. On peut en déduire la réponse photovoltaïque d'un dispositif. Le chapitre suivant présente certaines études numériques qui sont chacune validée par comparaison avec de nombreux résultats (majoritairement expérimentaux) extraits de publications.

- [1] P MORIARTY. « Nanostructured materials ». In : *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS* 64.3 (mar. 2001), 297–381. DOI : [10.1088/0034-4885/64/3/201](https://doi.org/10.1088/0034-4885/64/3/201) (cf. p. 40).
- [2] YN XIA et al. « One-dimensional nanostructures : Synthesis, characterization, and applications ». In : *ADVANCED MATERIALS* 15.5 (mar. 2003), 353–389. DOI : [10.1002/adma.200390087](https://doi.org/10.1002/adma.200390087) (cf. p. 41).
- [3] G SCHMID et LF CHI. « Metal clusters and colloids ». In : *ADVANCED MATERIALS* 10.7 (mai 1998), 515–526. DOI : [10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199805\)10:7<515::AID-ADMA515>3.3.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199805)10:7<515::AID-ADMA515>3.3.CO;2-P) (cf. p. 41).
- [4] C LOPEZ. « Materials aspects of photonic crystals ». In : *ADVANCED MATERIALS* 15.20 (oct. 2003), 1679–1704. DOI : [10.1002/adma.200300386](https://doi.org/10.1002/adma.200300386) (cf. p. 41).
- [5] YN XIA et al. « Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures ». In : *CHEMICAL REVIEWS* 99.7 (juil. 1999), 1823–1848. DOI : [10.1021/cr980002q](https://doi.org/10.1021/cr980002q) (cf. p. 41).
- [6] Ryuichi SHIMOKAWA, Mitsuyuki YAMANAKA et Isao SAKATA. « Very low temperature epitaxial growth of silicon films for solar cells ». In : *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS BRIEF COMMUNICATIONS & REVIEW PAPERS* 46.12 (déc. 2007), 7612–7618. DOI : [10.1143/JJAP.46.7612](https://doi.org/10.1143/JJAP.46.7612) (cf. p. 41).
- [7] M KEMELL, M RITALA et M LESKELA. « Thin film deposition methods for CuInSe(2) solar cells ». In : *CRITICAL REVIEWS IN SOLID STATE AND MATERIALS SCIENCES* 30.1 (2005), 1–31. DOI : [10.1080/10408430590918341](https://doi.org/10.1080/10408430590918341) (cf. p. 41).
- [8] M LAW, J GOLDBERGER et PD YANG. « Semiconductor nanowires and nanotubes ». In : *ANNUAL REVIEW OF MATERIALS RESEARCH* 34 (2004), 83–122. DOI : [10.1146/annurev.matsci.34.040203.112300](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.112300) (cf. p. 41).
- [9] A PEREZ et al. « Cluster assembled materials : A novel class of nanostructured solids with original structures and properties ». In : *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS* 30.5 (mar. 1997), 709–721. DOI : [10.1088/0022-3727/30/5/003](https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/5/003) (cf. p. 41).
- [10] YN XIA et GM WHITESIDES. « Soft lithography ». In : *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION* 37.5 (mar. 1998), 550–575. DOI : [10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980316\)37:5<550::AID-ANIE550>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980316)37:5<550::AID-ANIE550>3.0.CO;2-G) (cf. p. 41).
- [11] VA SHCHUKIN et D BIMBERG. « Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces ». In : *REVIEWS OF MODERN PHYSICS* 71.4 (juil. 1999), 1125–1171. DOI : [10.1103/RevModPhys.71.1125](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1125) (cf. p. 42).
- [12] Wei LU et CharLes M. LIEBER. « Nanoelectronics from the bottom up ». In : *NATURE MATERIALS* 6.11 (nov. 2007), 841–850. DOI : [10.1038/nmat2028](https://doi.org/10.1038/nmat2028) (cf. p. 42).
- [13] Mingxuan ZHU et al. « Simple approach for the fabrication of PEDOT-coated Si nanowires ». In : *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6 (2015), p. 640–650. DOI : [10.3762/bjnano.6.65](https://doi.org/10.3762/bjnano.6.65) (cf. p. 42).
- [14] Zhen ZHANG et al. « Quantitative Imaging of Rapidly Decaying Evanescent Fields Using Plasmonic Near-Field Scanning Optical Microscopy ». In : *Scientific reports* 3 (2013) (cf. p. 42).
- [15] Rainer HEINTZMANN et Gabriella FICZ. « Breaking the Resolution Limit in Light Microscopy ». In : *DIGITAL MICROSCOPY, 4TH EDITION*. Sous la dir. de SLUDER, G AND WOLF, DE. T. 114. Methods in Cell Biology. 2013, 525–544. DOI : [10.1016/B978-0-12-407761-4.00022-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407761-4.00022-1) (cf. p. 42).
- [16] François FLORY et al. « Optical properties of dielectric thin films including quantum dots ». In : *Appl. Opt.* 50.9 (mar. 2011), p. C129–C134. DOI : [10.1364/AO.50.00C129](https://doi.org/10.1364/AO.50.00C129) (cf. p. 43).
- [17] D DEVAPRAKASAM et al. « Effect of microstructure of nano- and micro-particle filled polymer composites on their tribo-mechanical performance ». In : *Journal of Physics : Conference Series* 126.1 (2008), p. 012057. DOI : [10.1088/1742-6596/126/1/012057](https://doi.org/10.1088/1742-6596/126/1/012057) (cf. p. 42).
- [18] H. A. ATWATER et A. POLMAN. « Plasmonics for improved photovoltaic devices ». In : *Nature Materials* 9 (mar. 2010), p. 205–213. DOI : [10.1038/nmat2629](https://doi.org/10.1038/nmat2629) (cf. p. 43).
- [19] Martin A. GREEN. « Third generation photovoltaics : Ultra-high conversion efficiency at low cost ». In : *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 9.2 (2001), p. 123–135. DOI : [10.1002/pip.360](https://doi.org/10.1002/pip.360) (cf. p. 43).

- [20] François FLORY, Ludovic ESCOUBAS et Gérard BERGINC. « Optical properties of nanostructured materials : a review ». In : *Journal of Nanophotonics* 5.1 (2011), p. 052502. DOI : [10.1117/1.3609266](https://doi.org/10.1117/1.3609266) (cf. p. 43, 44).
- [21] M JAROS. « Electronic properties of semiconductor alloy systems ». In : *Reports on Progress in Physics* 48.8 (1985), p. 1091. DOI : [10.1088/0034-4885/48/8/001](https://doi.org/10.1088/0034-4885/48/8/001) (cf. p. 43).
- [22] Yosuke KAYANUMA. « Wannier excitons in low-dimensional microstructures : Shape dependence of the quantum size effect ». In : *Phys. Rev. B* 44 (23 déc. 1991), p. 13085–13088. DOI : [10.1103/PhysRevB.44.13085](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.13085) (cf. p. 43).
- [23] Arthur J. NOZIK. « Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels ». In : *Nano Letters* 10.8 (2010), p. 2735–2741. DOI : [10.1021/nl102122x](https://doi.org/10.1021/nl102122x) (cf. p. 44).
- [24] C. KITTEL. *Physique de l'état solide : cours et problèmes*. Sciences sup. Dunod, Paris, 2005 (cf. p. 45).
- [25] Heng YU et al. « Two-versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots ». In : *Nature materials* 2.8 (2003), p. 517–520. DOI : [10.1038/nmat942](https://doi.org/10.1038/nmat942) (cf. p. 45).
- [26] Yousef SAAD, James R. CHELIKOWSKY et Suzanne M. SHONTZ. « Numerical Methods for Electronic Structure Calculations of Materials ». In : *SIAM Review* 52.1 (2010), p. 3–54. DOI : [10.1137/060651653](https://doi.org/10.1137/060651653) (cf. p. 47).
- [27] L. J. SHAM et M. NAKAYAMA. « Effective-mass approximation in the presence of an interface ». In : *Physical Review B* 20.2 (1979), p. 734–747. DOI : [10.1103/PhysRevB.20.734](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.734) (cf. p. 48).
- [28] Bjorn JONSSON et Sverre T. ENG. « Solving the Schrödinger equation in arbitrary quantum-well potential profiles using the transfer matrix method ». In : *IEEE Journal of Quantum Electronics* 26.11 (1990), p. 2025–2035. DOI : [10.1109/3.62122](https://doi.org/10.1109/3.62122) (cf. p. 48).
- [29] C M GORINGE, D R BOWLER et E HERNÁNDEZ. « Tight-binding modelling of materials ». In : *Reports on Progress in Physics* 60.12 (1997), p. 1447–1512. DOI : [10.1088/0034-4885/60/12/001](https://doi.org/10.1088/0034-4885/60/12/001) (cf. p. 48).
- [30] L.C.L.Y. VOON et M. WILLATZEN. *The k-p Method : Electronic Properties of Semiconductors*. [ISBN :9783540928720]. Springer-Verlag Berlin et Heidelberg GmbH & Co. K, 2009 (cf. p. 48).
- [31] D. ANDRAE et al. « Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements ». English. In : *Theoretica chimica acta* 77.2 (1990), p. 123–141. DOI : [10.1007/BF01114537](https://doi.org/10.1007/BF01114537) (cf. p. 48).
- [32] P GEERLINGS, F DE PROFT et W LANGENAEKER. « Conceptual density functional theory ». In : *Chemical reviews* 103.5 (2003), p. 1793–1873. DOI : [10.1021/cr990029p](https://doi.org/10.1021/cr990029p) (cf. p. 48).
- [33] J.W. LEECH. *Classical Mechanics*. Science paperbacks. Routledge, Chapman & Hall, Incorporated, 1965 (cf. p. 49, 51).
- [34] Giovanni PELLEGRINI, Giovanni MATTEI et Paolo MAZZOLDI. « Finite depth square well model : Applicability and limitations ». In : *Journal of Applied Physics* 97.7 (2005), p. 073706. DOI : [10.1063/1.1868875](https://doi.org/10.1063/1.1868875) (cf. p. 50).
- [35] P. J. COONEY, E. P. KANTER et Z. VAGER. « Convenient numerical technique for solving the one-dimensional Schrödinger equation for bound states ». In : *American Journal of Physics* 49.1 (1981), p. 76–77. DOI : [10.1119/1.12614](https://doi.org/10.1119/1.12614) (cf. p. 51).
- [36] J. STOER et R. BULIRSCH. *Introduction to Numerical Analysis*. Texts in Applied Mathematics. Springer, 2002 (cf. p. 51).
- [37] J.P. KILLINGBECK. *Microcomputer Algorithms : Action from Algebra*. Adam Hilger, 1991 (cf. p. 51).
- [38] Xue-Shen LIU et al. « Numerical solution of one-dimensional time-independent Schrödinger equation by using symplectic schemes ». In : *International Journal of Quantum Chemistry* 79.6 (2000), p. 343–349. DOI : [10.1002/1097-461X\(2000\)79:6<343::AID-QUA2>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1097-461X(2000)79:6<343::AID-QUA2>3.0.CO;2-0) (cf. p. 51).
- [39] P.A.M. DIRAC. *The Principles of Quantum Mechanics*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1981 (cf. p. 52).

- [40] Oldwig von ROOS. « Position-dependent effective masses in semiconductor theory ». In : *Phys. Rev. B* 27 (12 juin 1983), p. 7547–7552. DOI : [10.1103/PhysRevB.27.7547](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.7547) (cf. p. 52).
- [41] G T EINEVOLL et P C HEMMER. « The effective-mass Hamiltonian for abrupt heterostructures ». In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 21.36 (1988), p. L1193 (cf. p. 52).
- [42] K. YOUNG. « Position-dependent effective mass for inhomogeneous semiconductors ». In : *Phys. Rev. B* 39 (18 juin 1989), p. 13434–13441. DOI : [10.1103/PhysRevB.39.13434](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.13434) (cf. p. 52).
- [43] D. J. BENDANIEL et C. B. DUKE. « Space-Charge Effects on Electron Tunneling ». In : *Phys. Rev.* 152.2 (2 déc. 1966), p. 683–692. DOI : [10.1103/PhysRev.152.683](https://doi.org/10.1103/PhysRev.152.683) (cf. p. 53).
- [44] K.G. DVOYAN, E.M. KAZARYAN et L.S. PETROSYAN. « Electronic states in quantum dots with ellipsoidal symmetry ». In : *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 28.4 (2005), p. 333 –338. DOI : [10.1016/j.physe.2005.03.021](https://doi.org/10.1016/j.physe.2005.03.021) (cf. p. 53).
- [45] Samita GANGOPADHYAY et B R NAG. « Energy levels in three-dimensional quantum-confinement structures ». In : *Nanotechnology* 8.1 (1997), p. 14 (cf. p. 53).
- [46] P. HARRISON. *Quantum Wells, Wires and Dots : Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. Wiley, 2005 (cf. p. 54, 58, 60, 70).
- [47] Sphen F.-P. PAUL et Henning FOUCKHARDT. « An improved shooting approach for solving the time-independent Schrödinger equation for III/V QW structures ». In : *Physics Letters A* 286 (2 2001), p. 199–204. DOI : [10.1016/S0375-9601\(01\)00398-X](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(01)00398-X) (cf. p. 55, 57, 70).
- [48] François THIERRY et al. *Optimization of the optical properties of nanostructures through fast numerical approaches*. 2014. DOI : [10.1117/12.2061042](https://doi.org/10.1117/12.2061042) (cf. p. 58).
- [49] François THIERRY et al. « Fast and reliable approach to calculate energy levels in semiconductor nanostructures ». In : *Journal of Nanophotonics* 9.1 (2015), p. 093080. DOI : [10.1117/1.JNP.9.093080](https://doi.org/10.1117/1.JNP.9.093080) (cf. p. 58, 70).
- [50] Giovanni PELLEGRINI, Giovanni MATTEI et Paolo MAZZOLDI. « Finite depth square well model : Applicability and limitations ». In : *Journal of Applied Physics* 97.7, 073706 (2005), p. 073706. DOI : [10.1063/1.1868875](https://doi.org/10.1063/1.1868875) (cf. p. 60).
- [51] Giovanni PELLEGRINI, Giovanni MATTEI et Paolo MAZZOLDI. « Finite depth square well model : Applicability and limitations ». In : *Journal of Applied Physics* 97.7, 073706 (2005), p. 073706. DOI : [10.1063/1.1868875](https://doi.org/10.1063/1.1868875) (cf. p. 60).
- [52] M. V. RAMA KRISHNA et R. A. FRIESNER. « Exciton spectra of semiconductor clusters ». In : *Phys. Rev. Lett.* 67 (5 1991), p. 629–632. DOI : [10.1103/PhysRevLett.67.629](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.629) (cf. p. 60).
- [53] D. HALLIDAY, R. RESNICK et J. WALKER. *Fundamentals of Physics*. John Wiley & Sons, 2010 (cf. p. 62).
- [54] C. WEISBUCH et Vinter B. *Quantum semiconductor structures : Fundamentals and applications*. Academic Press London, 1991 (cf. p. 62).
- [55] Marcelo ALVES-SANTOS, Rosa Di FELICE et Guido GOLDONI. « Dielectric Functions of Semiconductor Nanoparticles from the Optical Absorption Spectrum : The Case of CdSe and CdS ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.9 (2010), p. 3776–3780. DOI : [10.1021/jp909466b](https://doi.org/10.1021/jp909466b) (cf. p. 65).
- [56] Hatice TAŞ et Mehmet ŞAHİN. « The inter-sublevel optical properties of a spherical quantum dot-quantum well with and without a donor impurity ». In : *Journal of Applied Physics* 112.5, 053717 (2012), p. -. DOI : [10.1063/1.4751483](https://doi.org/10.1063/1.4751483) (cf. p. 65).
- [57] Radmila KOSTIĆ et Dušanka STOJANOVIĆ. « Nonlinear absorption spectra for intersubband transitions of CdSe/ZnS spherical quantum dots ». In : *Journal of Nanophotonics* 5.1 (2011), p. 051810–051810–9. DOI : [10.1117/1.3599444](https://doi.org/10.1117/1.3599444) (cf. p. 66).
- [58] Carlo SIRTORI et al. « Nonparabolicity and a sum rule associated with bound-to-bound and bound-to-continuum intersubband transitions in quantum wells ». In : *Physical Review B* 50.12 (1994), p. 8663–8674 (cf. p. 67).
- [59] Hatice TAS ; et Mehmet SAHIN. « The inter-sublevel optical properties of a spherical quantum dot-quantum well with and without a donor impurity ». In : *Journal of Applied Physics* 112.5, 053717 (2012), p. 053717. DOI : [10.1063/1.4751483](https://doi.org/10.1063/1.4751483) (cf. p. 67).

- [60] T. ANDO, A. B. FOWLER et F. STERN. « Electronic properties of two-dimensional systems ». In : *Reviews of Modern Physics* 54 (avr. 1982), p. 437–672. DOI : [10.1103/RevModPhys.54.437](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.437) (cf. p. 69).
- [61] A. DELTEIL et al. « Charge-Induced Coherence between Intersubband Plasmons in a Quantum Structure ». In : *Phys. Rev. Lett.* 109 (24 déc. 2012), p. 246808. DOI : [10.1103/PhysRevLett.109.246808](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.246808) (cf. p. 70).

Chapitre 3

Etudes numériques sur les nanostructures quantiques

Dans ce chapitre nous utilisons les modèles numériques présentés dans le chapitre précédent. Ces modèles ont été implémentés en Python. On a mis en place une base de données des paramètres de nombreux matériaux en HTML/Javascript. Le format de données JSON est utilisable à la fois depuis Python et Javascript. On se sert des calculs et de la base de données pour choisir les matériaux d'une cellule hybride par alignement de bande. On étudie ensuite les propriétés optiques des nanostructures quantiques au travers de nombreux exemples.

Sommaire

3.1	Etude du confinement des bords de bande de nanostructures semiconductrices . .	78
3.1.1	Base de données des paramètres matériaux	78
3.1.2	Etude des bords de bande de nanosphères semiconductrices confinées . .	80
3.1.3	Sélection et extraction de paramètres par optimisation	82
3.2	Choix des matériaux de la couche active de cellules hybrides	86
3.2.1	Démarche utilisée	86
3.2.2	Optimisation de l'alignement des bandes	88
3.3	Absorption intrabande dans des puits quantiques couplés	91
3.3.1	Effet de couplage	92
3.3.2	Niveaux électroniques confinés dans des multipuits couplés	92
3.3.3	Absorption intrabande, étude des modèles de permittivité	96
3.4	Limitations actuelles et perspectives de développement	101
3.4.1	Méthode de Poisson-Schrödinger	101
3.4.2	Absorption interbandes	102

3.1 Etude du confinement des bords de bande de nanostructures semiconductrices

L'ingénierie de bande est une approche communément utilisée pour étudier les composants électroniques. La taille de ces composants devenant de plus en plus réduite, il faut considérer les effets quantiques. Nous utilisons les approches présentées dans le chapitre précédent pour étudier l'effet du confinement quantique sur les gaps de bande interdite de nanosphères semiconductrices. Nous validons nos calculs par comparaison avec de nombreuses valeurs expérimentales issues de la littérature.

On aborde premièrement des considérations concernant la collecte et le traitement des paramètres matériaux nécessaires au déroulement des calculs. On présente ensuite un exemple d'utilisation de la base de données en calculant l'effet du confinement dans les nanosphères semiconductrices.

3.1.1 Base de données des paramètres matériaux

On étudie les propriétés fondamentales de structures de matériaux différents. Bien que l'on se soit efforcé de limiter le nombre de paramètres d'entrée des modèles utilisés, il faut définir les restants. Le calcul des variations dues aux effets de confinement nécessite de connaître les masses effectives $m_{e,h}^*$ de chacune des bandes ainsi que la différence de potentiel $\Delta V_{e,h}$ entre la structure et le milieu ambiant. Pour appliquer la correction sur la masse effective et positionner les niveaux d'énergies entre eux et ainsi pouvoir étudier des hétérostructures nous devons également utiliser les valeurs du gap de bande E_g et de l'affinité électronique χ_a . Les calculs thermodynamiques requièrent les concentrations des porteurs n_i et les calculs optiques utilisent de plus la permittivité diélectrique ϵ_s . Tout nos calculs sont implémenté en Python, un langage interprété proche de Matlab, dans l'optique de pouvoir facilement être compris, réappropriés et complétés.

On peut déterminer ces valeurs par mesures expérimentales. Traditionnellement, les masses effectives m^* sont mesurées par résonance cyclotron électronique mais on peut également les mesurer par photoémission résolue en angle. Le gap de bande E_g peut être déterminé par photoréflectance, par absorption ou par photoluminescence. Il existe d'autres façons de déterminer E_g de manière indirecte. La mobilité μ et le nombre de porteurs libres n_i sont mesurés avec la résistivité ρ par effet Hall. La permittivité dépendante en fréquence $\epsilon(\hbar\omega)$ est obtenue de mesures ellipsométriques. Les valeurs des permittivités statiques ϵ_0 et à fréquence infinie ϵ_∞ sont les paramètres du modèle de fit utilisé.

Comme nous ne pouvions pas mener toutes ces études expérimentales (sur de nombreux matériaux), nous avons recherché les paramètres à utiliser dans la littérature. Il existe de nombreuses bases de données matériaux accessibles sur internet, la plus complète étant sans doute celle de l'éditeur Springer appelée "SpringerMaterials". Mais l'accès n'est pas gratuit et notre université ne détenait pas de licence. Les bases de données gratuites sont souvent incomplètes et peu contiennent les paramètres qui nous intéressent. On peut toutefois citer les bases de données de l'institut IOFFE ^a ainsi que celle de Derek W Palmer ^b. Ces bases de données matériaux concernent seulement les propriétés des semiconducteurs. Pour sélectionner les matériaux d'une cellule solaire hybride nous avons également besoin de connaître E_g et également l'affinité électronique χ_A des polymères. Nous avons donc agrégé des valeurs issues de publications.

a. Base de données des propriétés des semiconducteurs de l'institut IOFFE

b. Base de données des propriétés des semiconducteurs de Derek W Palmer

Les valeurs expérimentales trouvées diffèrent selon les échantillons, les conditions de mesure et la méthode de détermination. Nous avons rassemblé les valeurs trouvées au cours de la thèse sous la forme d'une base de données. Il fallait que la base de donnée soit à la fois consultable et qu'elle puisse être utilisée par les codes de calcul python. Après avoir essayé différents formats (txt, SQL, HDF5, ...) nous nous sommes arrêtés sur le format JSON. Ce format de fichier texte est facilement utilisable, à la fois par les scripts python et par des fonctions javascript ce qui permet de générer une page internet en HTML. Nous changerons pour du SQL ou du HDF5 si le volume de données devient trop important.

Pour que la base de données soit accessible par tous, nous avons créé un outil interactif sous la forme d'une page github dont on reporte une capture d'écran sur la figure 3.1. On peut sélectionner un matériau depuis la barre de recherche afin d'afficher la moyenne des valeurs de chacune des propriétés ainsi que la deviation standard correspondante. On peut ensuite, pour chaque propriété, afficher un graphique avec les différentes valeurs. En cliquant sur une valeur cela affiche la publication dont elle provient. Les données bibliographiques sont regroupées dans un fichier bibtex. Les titres sont des liens hypertexte qui ouvrent la page du journal correspondante dans un nouvel onglet.

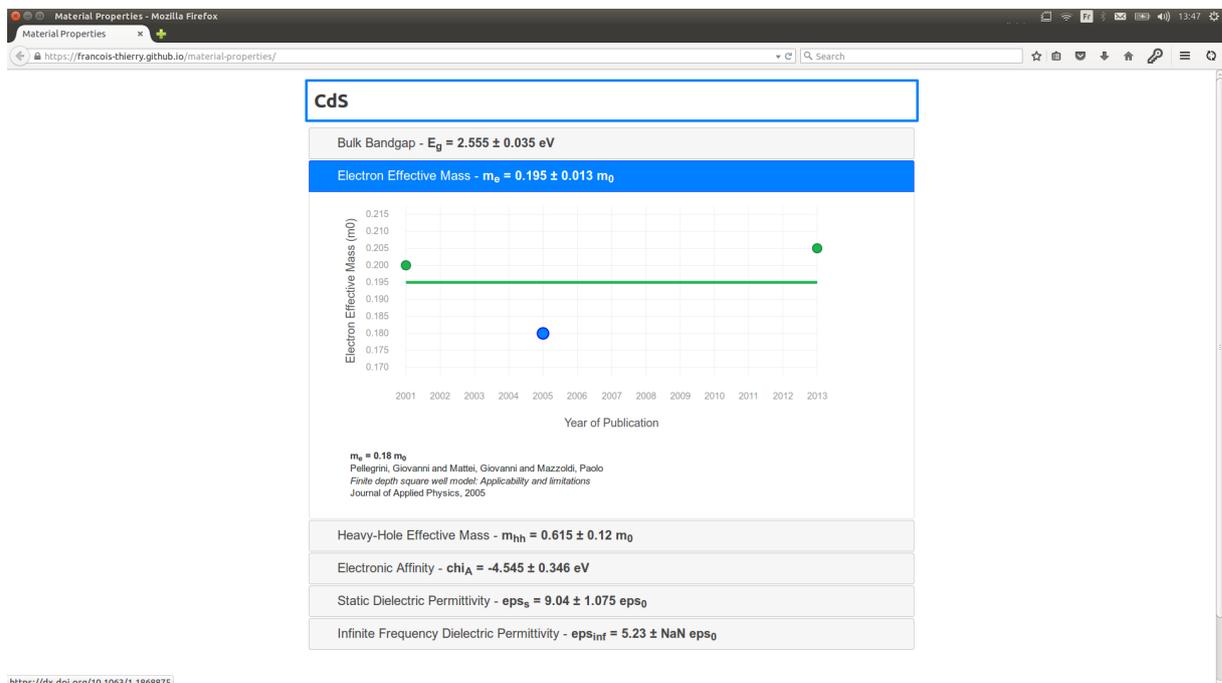


Figure 3.1 – Capture d'écran de la base de donnée interactive. Cette base de donnée est accessible à l'adresse : <https://francois-thierry.github.io/material-properties/>

Le design est épuré pour une plus grande ergonomie. L'objectif à long terme est de créer des outils qui puissent permettre le développement collaboratif de cette base de données. Cette démarche a aussi été suivie pour utiliser les valeurs des indices de réfraction selon la longueur d'onde de la base de données "RefractiveIndex.info"^c et pour compiler les valeurs des résultats expérimentaux issues de la littérature que nous utilisons tout au long de ce chapitre. Notamment la collecte de nombreux résultats de mesures expérimentales de la valeur du gap de bande et de la position des niveaux de conduction et de valence permettent la validation de notre méthode de calcul des propriétés électroniques.

c. Base de données des indices de réfractions: refractiveindex.info

3.1.2 Etude des bords de bande de nanosphères semiconductrices confinées

La première étude de ce chapitre concerne la méthode de détermination des niveaux électroniques dans les structures confinées. On teste la méthode balistique en évaluant l'effet du confinement sur les bords de bandes de boîtes quantiques semiconductrices sphériques. On se sert des résultats pour déterminer quels matériaux et tailles seraient adaptés pour réaliser une cellule solaire hybride avec un polymère organique.

On calcule premièrement le gap de bande des matériaux de la base de données afin d'évaluer les limites de la méthode. On compare ces calculs à de nombreuses valeurs expérimentales issues de la littérature. Les résultats pour les matériaux pour lesquels on a rassemblé des valeurs de gaps effectifs sont représentés sur la figure 3.2.

La valeur du gap effectif des nanoparticules est souvent évalué par la communauté photovoltaïque selon l'équation de Brus [1] qui reprend le modèle de la particule dans une boîte (PIB) en rajoutant un terme correspondant à une interaction électrostatique.

$$(3.1) \quad E_g(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786q^2}{4\pi\epsilon_s\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

μ - masse effective réduite [m_0] 2.4
 R - rayon de la sphère de volume équivalent de la nanoparticule [nm]
 ϵ_s - permittivité diélectrique statique [ϵ_0]

Kayanuma [2] a ensuite affiné cette approximation empirique en rajoutant un terme dépendant de l'énergie de Rydberg effective $-0.248Ry^*$

$$(3.2) \quad Ry^* = \frac{q^2}{2\epsilon_s\epsilon_0 a_0}$$

ϵ_s - permittivité diélectrique statique [ϵ_0] 2.1
 a_0 - rayon de Bohr de la nanostructure [nm]

On considère la valeur du gap selon l'approximation de Brus pour montrer l'amélioration de la précision de notre méthode et également avoir une indication supplémentaire de la validité des paramètres matériaux.

Le gap de bande est défini comme la somme des deux premiers niveaux d'énergie. Il n'y aura donc que peu d'effets de nonparabolicité (écarts entre courbes noires pleines et pointillés). On observe sur la figure 3.2 que la variation du gap en fonction du diamètre des nanosphères est retrouvée et que l'on obtient une meilleure précision que l'équation de Brus (eq. 3.1). Cela permet de résoudre le problème pour de plus petites structures.

Nous avons approximé les résultats expérimentaux avec une courbe d'équation [3] :

$$(3.3) \quad E(D) = E \pm \frac{1}{aD^2 + bD + c}$$

D - Diamètre de la nanosphère [nm]

Cette équation permet de décrire le caractère non-parabolique au travers du terme en $1/D$. Si on additionne le terme de variation, elle est applicable à la variation du gap et des niveaux de conduction. Si on le soustrait, on peut approximer la variation des niveaux de la bande de

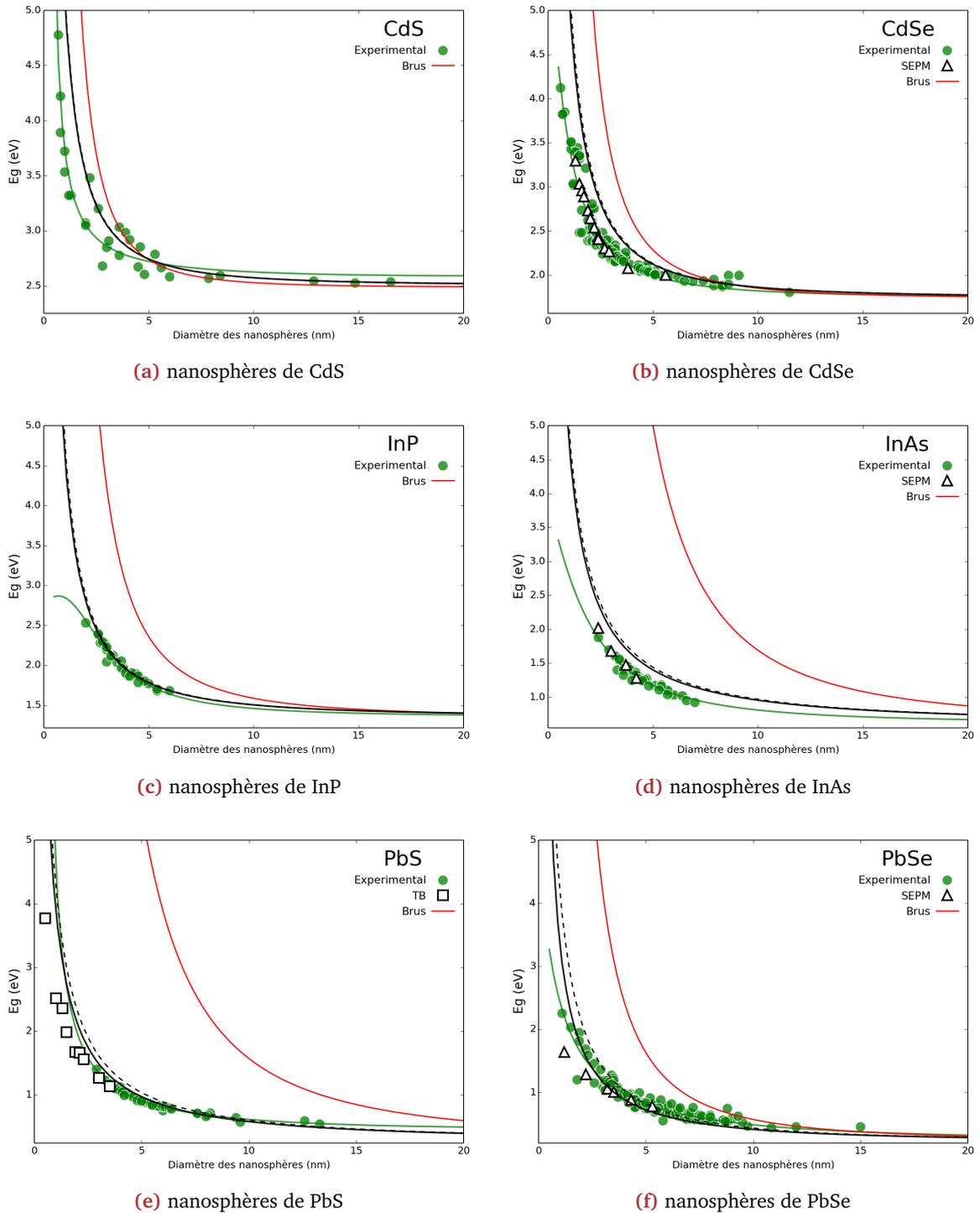


Figure 3.2 – Confinement du gap de bande de nanosphères de différents matériaux semiconducteurs. Comparaison entre les résultats de notre méthode avec (noir plein) et sans (noir pointillé) correction de la nonparabolicité et des données expérimentales et de calculs avec les méthodes pseudopotentiel semi-empirique (SEPM) et tight-binding (TB) de la littérature. L'équation de Brus (rouge - eq. 3.1) est également représentée.

valence. La validité de cette courbe de tendance va dépendre du nombre des points de données et surtout de l'étendue du domaine de taille considéré.

Un problème survient lorsque l'on cherche à étudier des effets de confinement quantique sur des

échantillons de natures différentes. En effet la nature du substrat ou de la matrice entourant les nanosphères influence le profil de potentiel. Comme la hauteur de la différence de potentiel conditionne l'amplitude du confinement, cela affecte aussi les niveaux d'énergie. Il faut donc trouver une valeur des barrières de potentiel de confinement ΔV_e pour les électrons et ΔV_h pour les trous qui puisse à la fois reproduire la tendance d'un matériau donné [4] et suffisamment générique pour l'utiliser sur d'autres matériaux. Par une approche empirique, nous avons choisi d'utiliser $\Delta V_e = |\chi_A|$ et $\Delta V_h = E_g + |\chi_A|$.

Nous pouvons voir sur la figure 3.2 que la courbe diverge du comportement attendu pour de petites tailles de nanosphères de phosphore d'indium InP. On observe également que les courbes pour le sulfure de cadmium CdS et de plomb PbS ne convergent pas vers les valeurs des gaps du matériau massif. Le gap de bande interdite E_g va positionner le calcul en énergie. Cela permet de se rendre compte de la validité des valeurs extraites de la littérature. Ainsi, par exemple, il semblerait que la valeur de gap de bande dans le cas de arséniure d'indium InAs soit surestimée. Des points de données de boîtes de plus grandes tailles permettraient de s'en assurer. On observe également que le séléniure de cadmium CdSe présente un effet de confinement trop élevé (courbure de la déviation trop élevée). Cela peut provenir de valeurs de masses effectives trop légères ou d'un potentiel appliqué trop élevé, donc une affinité électronique trop grande.

Pour limiter les erreurs dues aux valeurs des paramètres nous utilisons dans un premier temps la moyenne des différentes valeurs de paramètres trouvées dans la littérature. Pour les paramètres matériaux des calculs de la figure 3.2 on sélectionne les paramètres les plus pertinents parmi les valeurs de la base de données. En effet, comme nous disposons de valeurs expérimentales pour comparer, on recherche la meilleure combinaison de paramètres en calculant toutes les possibilités. On sélectionne finalement la combinaison qui présente la plus petite valeur à un test du χ^2 en adéquation avec les données expérimentales.

On se sert de la déviation entre nos calculs et les courbes de tendance afin d'effectuer une étude complète de notre méthode. La figure 3.3 permet de rapidement évaluer l'effet de l'introduction de nouveaux paramètres matériaux dans la base de données et, de façon générale, les limitations de la méthode (faibles gaps, petites tailles). On considère qu'une déviation supérieure à 100 meV constitue la limite de validité du calcul pour obtenir des valeurs réalistes. On fixe toute déviation supérieure à 500 meV et l'on indique la moyenne des déviations inférieures.

Cette cartographie permet de valider les calculs de confinement des matériaux de la base de données. Les matériaux présentent une déviation moyenne de l'ordre de 50 meV. On peut ainsi estimer que les calculs sont utilisables jusqu'à une taille d'environ 2 nm. On note également que la méthode est applicable aux matériaux de faible gap. On remarque que les valeurs des paramètres pour le séléniure de zinc ZnSe, le tellure de zinc ZnTe, le phosphate d'indium InP et l'arséniure d'indium InAs ne conviennent pas.

La méthode balistique développée donne des résultats proches des expériences et ce, même pour de petites tailles et les matériaux de faible gap. Il est important d'utiliser des valeurs de paramètres pertinents. Ces valeurs diffèrent selon les échantillons et les méthodes de caractérisation utilisés. Les paramètres collectés sont rassemblés dans notre base de données disponible sur internet. Cette étude permet également d'évaluer la pertinence des valeurs de gap de massif utilisées. Il reste néanmoins à valider les positions des bandes de conduction et de valence en fonction de la taille qui sont critiques pour la réalisation de cellules à hétérojonction de volume.

3.1.3 Sélection et extraction de paramètres par optimisation

Les graphiques présentés sur la figure 3.2 sont le résultat d'un travail d'optimisation, les paramètres donnant les meilleurs résultats sont obtenus en évaluant toutes les combinaisons de calcul

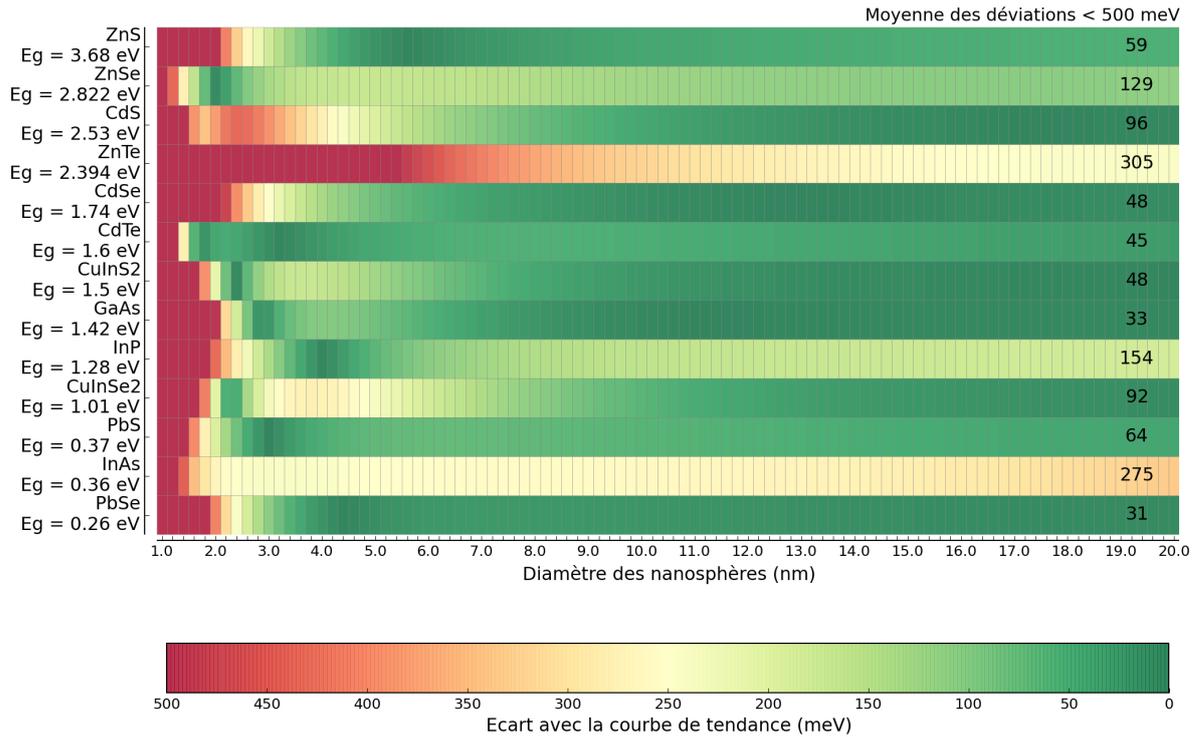


Figure 3.3 – Cartographie de la déviation de nos calculs du gap de bande de nanosphères semiconductrices en fonction de leur taille par rapport à la courbe de tendance des données expérimentales issues de la littérature.

avec les paramètres disponibles. Nous obtenons des résultats satisfaisants dans la mesure où notre méthode permet une résolution de plus petites tailles que l'approximation de Brus mais dans une approche d'ingénierie de bandes il faut également valider les positions des bords de chacune des bandes. On peut mesurer la position des bords de bandes par voltammétrie cyclique.

On étudie donc la validité du calcul des premiers niveaux de la bande de conduction et de valence par comparaison avec des valeurs issues de la littérature. La figure 3.4 représente les résultats des calculs électroniques pour les bords de bandes du CdTe, CdSe, PbS et PbSe. On commence à calculer avec les paramètres sélectionnés de la figure 3.2 reportés dans le tableau 3.1 (courbes grises pointillées), puis on ajuste l'affinité électronique (courbes bleues pointillées). On remarque premièrement que la valeur de l'affinité électronique sélectionnée ne convient pas, ce qui est normal car cette valeur va dépendre du substrat ou de la matrice entourant les nanosphères (alignement des bandes à l'équilibre thermique). On retrouve premièrement la valeur des χ_A pour les données que l'on étudie par régression avec la méthode des moindres carrés. On peut alors réitérer le calcul (courbe bleue pointillée). Dans chacun des cas, les calculs suivent les valeurs expérimentales. On peut néanmoins extraire empiriquement les valeurs optimales des paramètres par optimisation.

On étudie la pertinence de cette méthode d'extraction de paramètres depuis des résultats de mesures de voltammétrie cyclique. On optimise l'accord entre nos calculs et les valeurs expérimentales avec la méthode des moindres carrés. Les résultats calculés avec les paramètres définis par optimisation (tableau 3.1) sont les courbes bleues de la figure 3.4.

Sans prendre en compte les valeurs des affinités électroniques on remarque que, comme précédemment, la pertinence de l'évaluation dépend de la plage de données considérées. Les valeurs des masses effectives, qui changent la courbure des déviations sont très affectées par la position

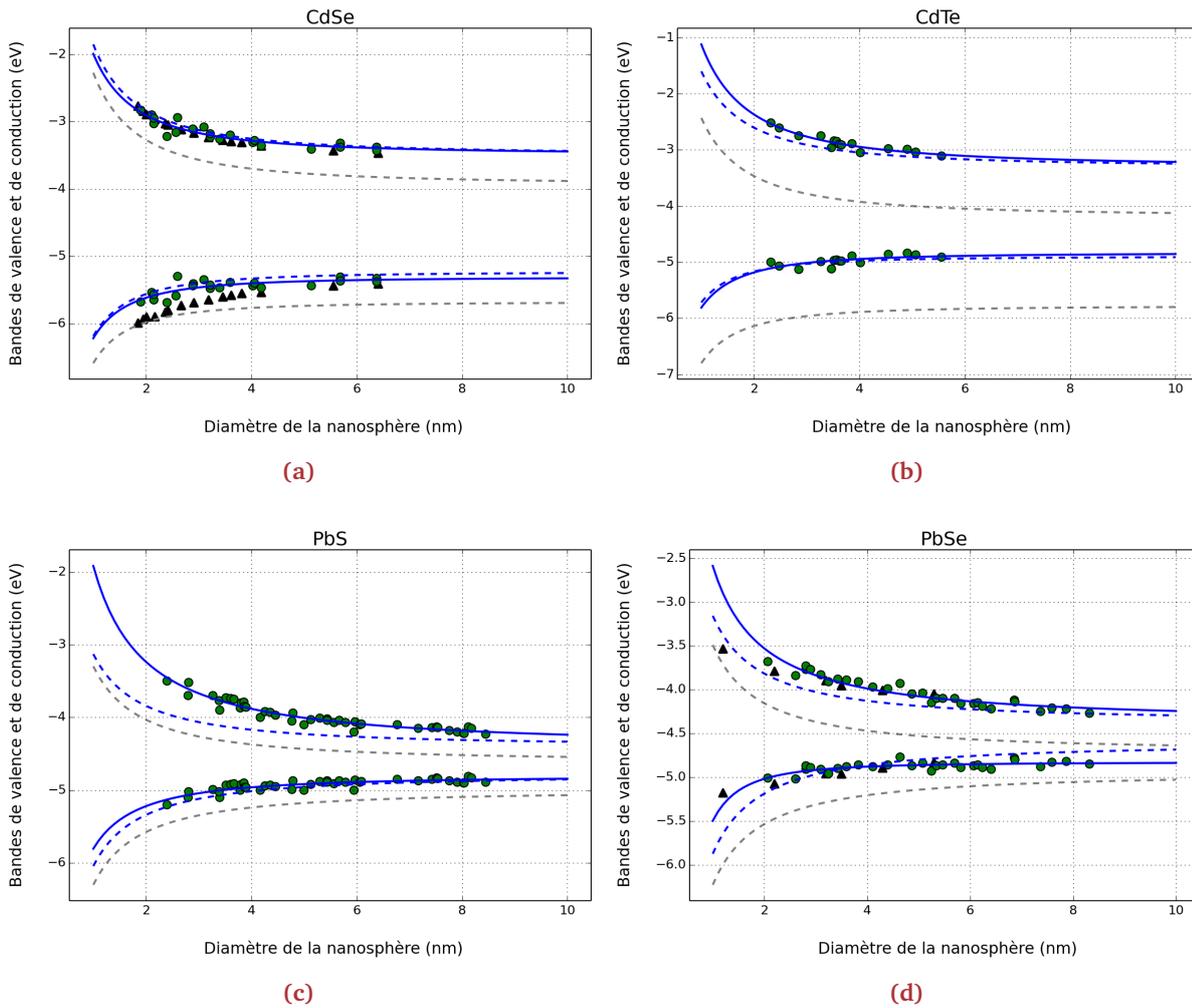


Figure 3.4 – Calculs du confinement des bords de bande de nanosphères semiconductrices (courbes bleues) et comparaison avec des résultats expérimentaux (ronds) et des calculs pseudo-potential semi-empiriques (SEPM, triangles) issus de la littérature [5].

		E_g (eV)	m_e^* (m_0)	m_h^* (m_0)	χ_A (eV)
CdSe	sélectionnés	1.75 [6]	0.13 [6]	0.45 [7]	-3.93 [6]
	définis	1.667	0.138	0.420	-3.489
CdTe	sélectionnés	1.6 [6]	0.11 [6]	0.35 [6]	-4.18 [7]
	définis	1.539	0.061	0.348	-3.298
PbS	sélectionnés	0.41 [6]	0.085 [6]	0.085 [6]	-4.6 [6]
	définis	0.41	0.018	0.2	-4.4
PbSe	sélectionnés	0.26 [6]	0.07 [6]	0.06 [6]	-4.7 [6]
	définis	0.472	0.027	0.857	-4.363

TABLE 3.1 – Paramètres des matériaux CdTe, CdSe, PbS et PbSe sélectionnés dans la littérature et définis par optimisation avec la méthode des moindres carrés en utilisant la méthode balistique pour approximer les valeurs de [5].

des points de données pour de petites tailles. On remarque que les masses des électrons du CdTe, PbS et PbSe doivent être plus légères que celles de la base de données. La pertinence du changement des masses des trous du PbS et du PbSe est moins évidente du fait du manque de données

pour des nanosphères de petites tailles. Le gap de bande est déterminée par l'écart entre les courbes des deux niveaux. Les paramètres obtenus avec par cette approche sont à prendre avec précautions. Ils sont de plus en plus précis en considérant des données expérimentales concernant des tailles très différentes. Cette approche est néanmoins intéressante pour une première estimation de ces paramètres.

On peut donc étudier l'alignement de bande entre des matériaux massifs et des nanostructures quantiques en fonction de la taille de ces dernières. Cela peut permettre d'étudier des phénomènes liés aux transferts de charges entre ces matériaux. On prend l'exemple du transfert de charges entre nanoparticules de PbS et PbSe avec du TiO₂ [8]. Cet effet a pu être observé du fait de l'extinction de la photoluminescence d'échantillons de part et d'autre de la taille limite. La figure 3.5 représente ce calcul. En utilisant les paramètres matériaux des auteurs de la publication, on retrouve leurs calculs k-p 4-bandes. On remarque que l'on aura un transfert de charges pour des nanosphères de PbS de tailles inférieures à 4.2 nm et ou de nanosphères de PbSe inférieures à 1.8 nm. La taille critique à partir de laquelle les charges des particules de PbS sont transférées aux nanoparticules de TiO₂ est validée expérimentalement dans l'article à l'aide de mesures de photoluminescence.

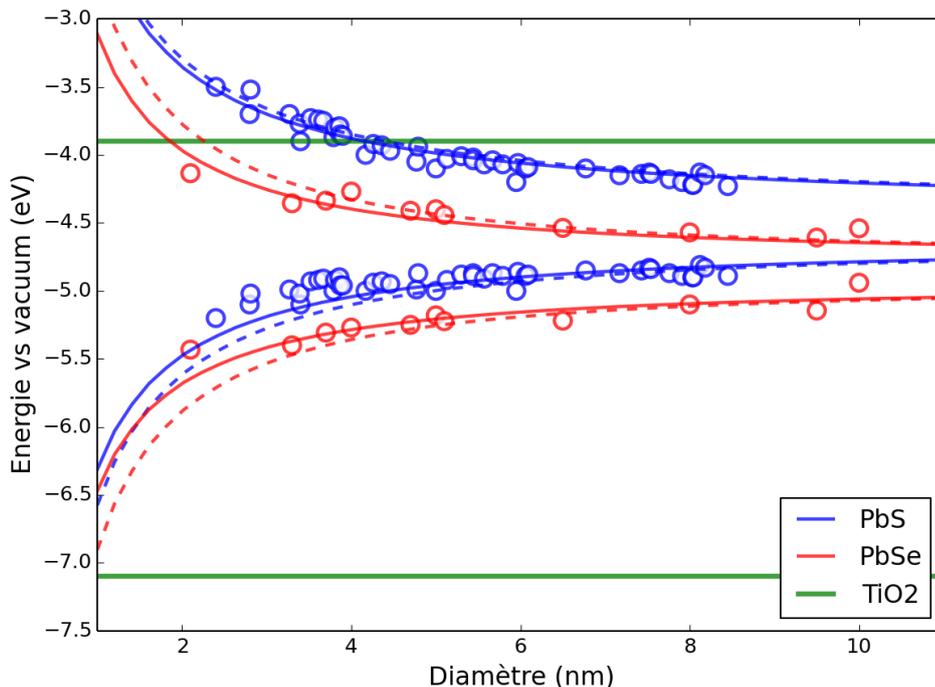


Figure 3.5 – Evaluation de la taille limite du transfert de charge entre nanoparticules de PbS [5, 8] et PbSe [9, 10] et du TiO₂ [11] par étude de confinement. On représente les résultats de nos calculs après détermination des paramètres par optimisation (traits pleins). Les courbes pointillées sont les résultats avec les paramètres sélectionnés du tableau 3.1 (gris) puis avec l'affinité électronique optimisée.

La méthode maintenant validée, nous pouvons dès à présent chercher quelles seraient les matériaux et tailles de boîtes quantiques potentiellement utilisables pour réaliser des cellules solaires hybrides organique- nanostructures.

3.2 Choix des matériaux de la couche active de cellules hybrides

Pour déterminer les matériaux de la couche active de cellules hybrides polymère organique - boîtes quantiques semiconductrices, on s'appuie sur le modèle de Shockley-Queisser adapté aux hétérojonctions de volume organiques présenté dans le premier chapitre, couplé au modèle électronique présenté dans le chapitre précédent. On cherche à optimiser l'alignement des bords de bandes en prenant en compte les effets de confinement.

Cette section présente la démarche utilisée pour évaluer les associations de matériaux pouvant apporter un haut rendement de conversion photovoltaïque. On rappelle aussi les points clés à considérer pour la réalisation d'une couche active par mélange en solution. Les matériaux considérés proviennent de notre base de données. On présente ensuite les résultats les plus intéressants avant de conclure sur des choix possibles.

3.2.1 Démarche utilisée

Jusqu'à présent nous avons seulement cherché à répondre au problème de l'efficacité de conversion limitée des cellules solaires hybrides. Nous avons vu qu'il fallait trouver une association optimale entre matériaux organiques et inorganiques pour obtenir de haut rendement. Cela nécessite d'associer des matériaux selon leur gap de bande. La taille des nanostructures est déterminante pour accorder le gap de bande afin d'optimiser l'absorption et obtenir le plus haut J_{sc} possible. De plus, il faut également maximiser le plus petit gap des deux matériaux pour ne pas trop limiter le V_{oc} (cf. chapitre 1). Mais il faut également optimiser les écarts de bande pour dissocier au mieux les excitons.

Comme démontré dans le chapitre 1, on recherche un matériau donneur avec un gap $E_g = 1.53$ eV dont l'énergie de liaison de l'exciton est la plus faible possible pour faciliter la dissociation des excitons et l'extraction de charges aux interfaces. On reprend les matériaux de la base de donnée pour évaluer leur placement en énergie. Pour évaluer l'alignement entre des matériaux de différents types, on les place selon leur affinité électronique (niveau LUMO pour les polymères) et leur gap de bande. Les matériaux actuellement présents dans la base de données sont représentés sur la figure 3.6.

On remarque premièrement sur la figure 3.6 qu'il y a peu de matériaux dont le gap de bande est approprié. Deuxièmement, le fait que les semiconducteurs ont globalement une affinité électronique moins élevée que celle des polymères limite leur utilisation au rôle d'accepteur. On peut utiliser le confinement quantique sur les semiconducteurs positionnés à gauche de la ligne verticale représentant le gap recherché. On note enfin que les polymères ont un gap de bande élevée ce qui a mené à chercher à synthétiser de nouvelles molécules de plus petit gap. L'inconvénient étant que ces recherches sont souvent menées par des chimistes d'autres laboratoires et que ces matériaux ne sont pas toujours disponibles dans le commerce. On a reporté le nom de quelques matériaux intéressants sur la figure 3.6. Ces semiconducteurs inorganiques sont ceux ayant un faible gap de bande car nous pouvons utiliser les effets de confinement pour obtenir un alignement de bandes favorable avec les polymères organiques.

Comme nous l'avons vu précédemment, le confinement quantique induit de larges changements (plusieurs eV) pour les petites tailles. On observe notamment que le PbS, matériau des cellules QDs records, et le PbSe, matériau record des cellules hybrides sans silicium, sont très éloignés énergétiquement des polymères reportés. Les polymères les plus favorables tels que le fullerène 2, 5-Di-(2-ethylhexyl)-3,6-bis-(5'-n-hexyl-[2,2',5',2']terthiophène-5-yl)-pyrrol o[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (SMDPPEH), les dérivés du Diketopyrrolopyrrole PDPP3T et PDPP2FT ont été synthétisés

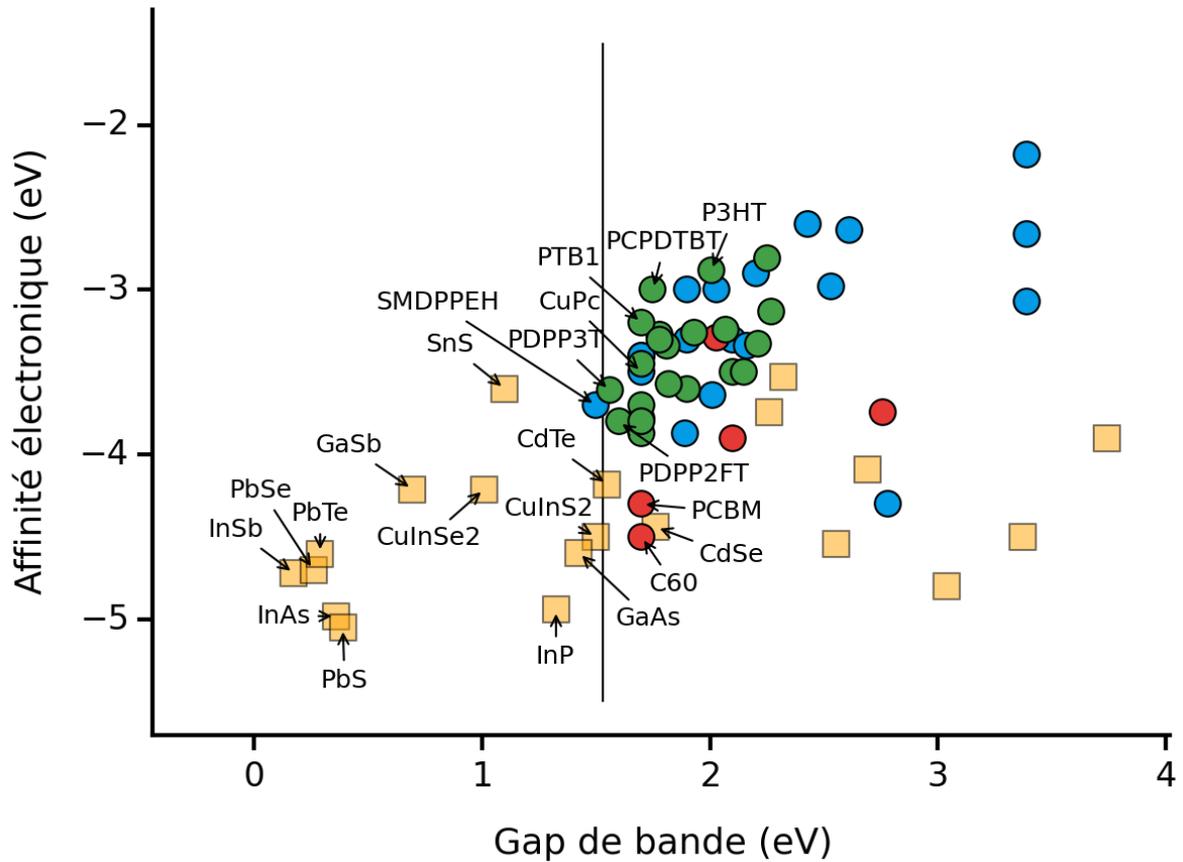


Figure 3.6 – Affinité électronique des matériaux de la base de données en fonction de leur gap pour une recherche de matériaux intéressants pour le photovoltaïque. On positionne les matériaux organiques en spécifiant leur type : donneurs (ronds verts), accepteurs organiques (ronds rouges) et fullerènes (ronds bleus). Les semiconducteurs inorganiques sont représentés par les carrés oranges.

récemment et leurs propriétés intéressent particulièrement la communauté de l'électronique organique. Les matériaux tels que le CdTe et le CdSe sont intéressants pour des polymères conducteurs plus classiques tels que le poly(3-hexylthiophène) P3HT ou le poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b ;3,4-b']dithiophène)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] PCPDTBT. On note également la position des matériaux accepteurs organiques les plus utilisés : le fullerène C60 et le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PCBM).

Nous mettons en oeuvre notre méthode de calcul électronique pour déterminer les tailles de nanoparticules à utiliser. On rappelle également que lorsque l'on utilise des nanoparticules synthétisées, il convient également de prêter attention à leur état de surface. En effet, les ligands résultant de la synthèse, créent des barrières de potentiel qui vont limiter le transport des charges et également altérer l'alignement des bandes. Généralement on effectue un échange de ligands en remplaçant les molécules initiales qui sont généralement longues par des molécules plus courtes et conductrices telle que la pyridine. Mais on peut également faire des attaques acides pour casser les liaisons carbonées et ainsi raccourcir les ligands. Des recuits thermiques permettent également d'obtenir ces effets.

Un autre aspect important est celui de la morphologie du mélange. En effet même si l'on cherche à maximiser les interfaces à l'intérieur de la couche active, il faut également préserver des chemins de percolation pour le transport des charges jusqu'à la collecte aux électrodes. La morphologie de la couche est influencée par les solvants si l'on utilise des nanoparticules et que l'on cherche

à effectuer le mélange en solution pour la réalisation de la couche active. La taille des nanoparticules va également jouer un rôle ; de trop petites particules vont absorber moins efficacement et créer moins de chemins de percolation. La nature du solvant va aussi influencer sur la création d'agglomérats qui annulent les efforts d'optimisation en taille.

3.2.2 Optimisation de l'alignement des bandes

Pour évaluer l'efficacité de l'association de deux matériaux pour réaliser la couche active d'une cellule hybride, on peut utiliser le modèle de Scharber présenté dans le premier chapitre. Ce modèle empirique prend en compte la diminution de potentiel due aux recombinaisons à l'interface entre les matériaux [12]. La figure 1.20 présentait l'ordre de grandeur d'amélioration du rendement attendue si l'on remplaçait le donneur P3HT par un donneur PCDTBT pour un accepteur C60. On peut utiliser cette approche avec les matériaux de la base de données.

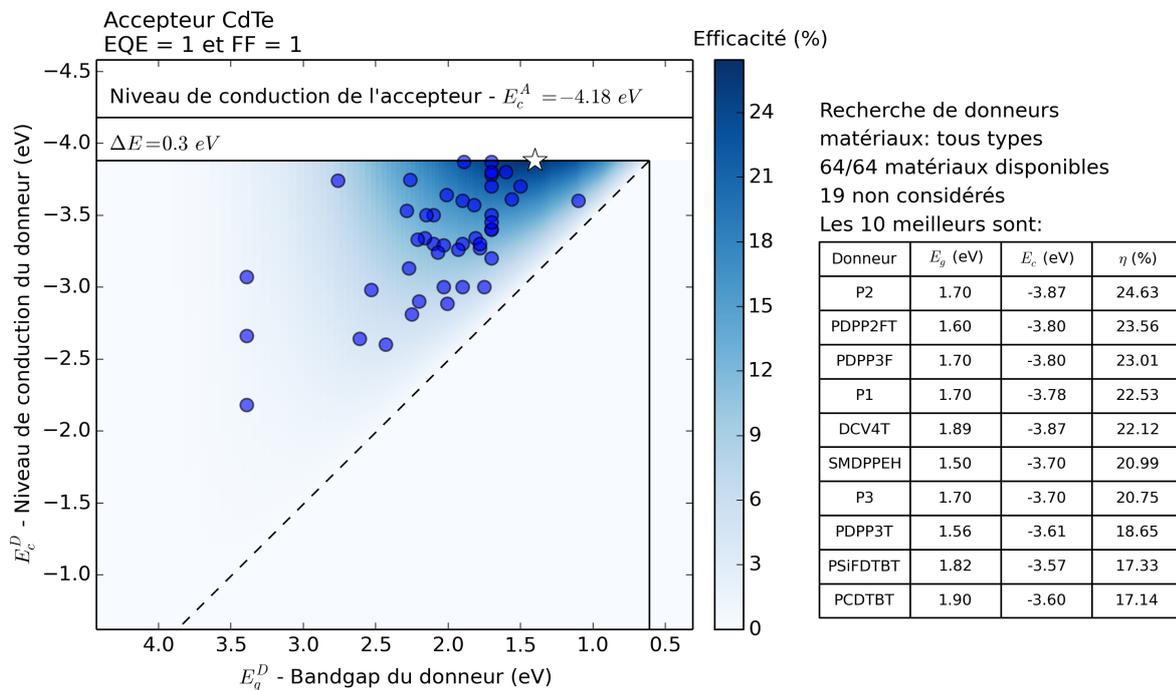


Figure 3.7 – Recherche d'un matériau donneur pour une hétérojonction de volume avec le CdTe comme accepteur selon le modèle de Scharber. Les associations présentant la plus grande efficacité de conversion photovoltaïque des matériaux de la base de données sont indiquées.

La figure 3.7 présente les résultats de cette étude pour le CdTe qui est le semiconducteur le mieux placé énergétiquement sous sa forme massive. On évalue l'efficacité limite selon ce modèle pour toutes les associations possibles avec les matériaux de la base de données. On ne considère pas les matériaux dont le niveau de conduction est inférieur à celui du CdTe, ni ceux dont le gap de bande est trop faible pour obtenir la structure de bande en escalier nécessaire au transport des électrons et des trous (zone blanche sous la courbe pointillée de la figure 3.7). On reporte les dix meilleures combinaisons. Il faut ensuite s'assurer que les polymères soient disponibles dans le commerce.

Des 10 meilleurs donneurs, le premier à pouvoir être acheté est le PDPP3T disponible chez Solarmer^d. On cherche donc à évaluer quel type de boîtes quantiques pourrait lui être associé

^d. http://www.solarmer-materials.com/index.php?_m=mod_product&_a=view&p_id=372

en positionnant les bandes électroniques des semiconducteurs de la base de donnée en fonction du diamètre des nanosphères entre 1 et 20 nm.

On utilise les calculs de confinement avec les paramètres matériaux moyens pour chercher le matériau accepteur le plus adapté ainsi que sa taille pour tous les polymères de la base de données. Les polymères semiconducteurs ont généralement des énergies de liaison de l'exciton comprises entre 0.1 eV et 0.5 eV. Comme il faut que l'écart entre les bandes des matériaux de l'hétérojonction soit plus grand que cette valeur, on s'en sert comme fenêtre de recherche. La figure 3.8 représente la méthode de recherche choisie. Pour chaque polymère, on va chercher à associer un semiconducteur inorganique. On positionne donc les matériaux de la base de données par rapport à l'écart entre les niveaux LUMO et HOMO du polymère. Si l'on possède tous les paramètres pour effectuer les calculs électroniques (actuellement tous les matériaux sauf le ZnO et le SnS), on calcule la position des niveaux de conduction et de valence en fonction de la taille. On recherche ensuite quelle taille correspond à un écart de -0.3 eV pour les deux bandes afin d'obtenir la structure électronique en escalier recherchée (points rouges).

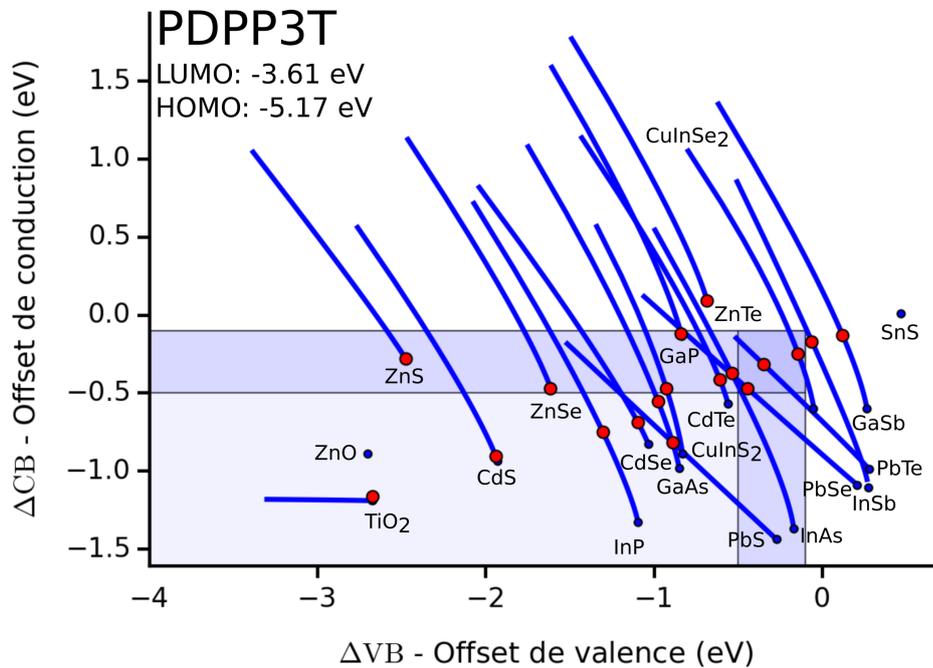


Figure 3.8 – Recherche d'un matériau accepteur sous forme de nanoparticules semiconductrices pour un donneur PDPP3T. Les tailles considérées vont de 20 nm à 1 nm ce qui a pour effet de déplacer les bords de bandes et donc l'alignement.

On observe sur la figure 3.8 que, selon nos calculs avec les paramètres matériaux considérés, trois semiconducteurs rentrent dans la fenêtre de recherche. Il s'agit du PbSe, du PbTe et de la forme sélénure du CIS, le CuInSe_2 . Le CuInSe_2 n'offre pas d'écart avec le niveau HOMO, le transport des trous ne sera pas favorisé. Le PbSe montre un écart d'environ -0.5 eV pour les deux niveaux. Cet écart est trop élevé, l'énergie de liaison du PDPP3T étant proche de 0.1 eV [13] du fait de son positionnement bas énergétiquement. Finalement, on trouve que le meilleur accepteur pour une association avec le PDPP3T selon ces critères seraient des nanosphères de PbTe de 1.2 nm de diamètre, ce qui correspond un écart de -0.32 eV avec la bande LUMO et de -0.35 eV avec la bande HOMO du PDPP3T. On regroupe les résultats de la recherche pour chacun des polymères dans le tableau 3.2.

Les résultats présentés dans le tableau 3.2 ne sont pas définitifs mais présentent tout de même

Donneur	LUMO	HOMO	E_g	Accepteur	Taille (nm)	ΔCB	ΔVB
C60	-4.5	-6.2	-1.7	InP	5.4	-0.24	-0.12
PCBM	-4.3	-6.0	-1.7	InP	4.0	-0.33	-0.36
DCV1T	-4.3	-7.08	-2.78	CdS	8.4	-0.2	-0.04
PC71BM	-3.9	-6.0	-2.1	CdSe	3.8	-0.31	-0.31
DCV4T	-3.87	-5.76	-1.89	CuInS2	2.8	-0.3	-0.31
P2	-3.87	-5.57	-1.7	CdTe	10.4	-0.26	-0.17
PDPP3F	-3.8	-5.5	-1.7	CdTe	7.0	-0.29	-0.26
PDPP2FT	-3.8	-5.4	-1.6	InAs	2.0	-0.3	-0.25
P1	-3.78	-5.48	-1.7	CdTe	6.6	-0.3	-0.28
ICBA	-3.74	-6.5	-2.76	ZnSe	8.4	-0.3	-0.3
P3	-3.7	-5.4	-1.7	PbSe	1.6	-0.29	-0.31
SMDPPEH	-3.7	-5.2	-1.5	PbTe	1.2	-0.23	-0.32
TDAPy3T	-3.64	-5.65	-2.01	CdTe	3.4	-0.24	-0.19
PDPP3T	-3.61	-5.17	-1.56	PbTe	1.2	-0.32	-0.35
PCDTBT	-3.6	-5.5	-1.9	CdTe	3.6	-0.3	-0.33
PSiFDTBT	-3.57	-5.39	-1.82	InAs	1.6	-0.27	-0.38
P4	-3.5	-5.6	-2.1	CdTe	2.8	-0.28	-0.28
P5	-3.5	-5.65	-2.15	CdTe	2.8	-0.28	-0.23
CuPc	-3.5	-5.2	-1.7	PbTe	1.2	-0.43	-0.32
PECz-DTQx	-3.45	-5.15	-1.7	CuInSe2	2.6	-0.29	-0.21
DCV7T	-3.4	-5.1	-1.7	CuInSe2	2.4	-0.28	-0.28
DPP(TBFu)2	-3.4	-5.1	-1.7	CuInSe2	2.4	-0.28	-0.28
PTB7	-3.34	-5.15	-1.81	CuInSe2	2.2	-0.28	-0.26
BTDA3T	-3.34	-5.5	-2.16	InAs	1.4	-0.32	-0.36
PBnDT-DTffBT	-3.33	-5.54	-2.21	InAs	1.4	-0.33	-0.32
PTAT	-3.3	-5.08	-1.78	CuInSe2	2.2	-0.32	-0.33
C12Por	-3.3	-5.4	-2.1	PbTe	1.0	-0.46	-0.28
PhNOF-OT-DCN	-3.3	-5.2	-1.9	CuInSe2	2.0	-0.23	-0.24
EPPTC	-3.29	-5.32	-2.03	PbTe	1.0	-0.47	-0.36
PSBTBT	-3.27	-5.05	-1.78	InSb	1.6	-0.26	-0.29
PBDT-DTNT	-3.26	-5.19	-1.93	CuInSe2	2.0	-0.27	-0.25
PCDTTz	-3.24	-5.31	-2.07	CuInSe2	1.8	-0.19	-0.18
PTB1	-3.2	-4.9	-1.7	GaSb	2.2	-0.25	-0.27
PBnDT-DTBT	-3.13	-5.4	-2.27	ZnTe	9.2	-0.35	-0.47
M8	-3.07	-6.46	-3.39	CdSe	1.4	-0.33	-0.34
alpha-DH6TDPP	-3.0	-5.03	-2.03	GaSb	1.8	-0.24	-0.24
pentacene	-3.0	-4.9	-1.9	GaSb	2.0	-0.35	-0.32
PCPDTBT	-3.0	-4.75	-1.75	GaSb	2.0	-0.35	-0.47
A-P6t	-2.98	-5.51	-2.53	ZnTe	4.0	-0.34	-0.41
DBC	-2.9	-5.1	-2.2	GaSb	1.6	-0.19	-0.25
P3HT	-2.884	-4.89	-2.006	GaSb	1.8	-0.35	-0.38
PDTSTTz	-2.81	-5.06	-2.25	GaSb	1.6	-0.28	-0.29
M6	-2.66	-6.05	-3.39	GaP	1.8	-0.34	-0.23
HBC-PHC12	-2.64	-5.25	-2.61	GaSb	1.4	-0.25	-0.2
M1	-2.6	-5.03	-2.43	GaSb	1.4	-0.29	-0.42
M5	-2.18	-5.57	-3.39	CuInSe2	1.0	-0.38	-0.4

TABLE 3.2 – Recherche de boîtes quantiques semiconductrices à utiliser comme matériaux accepteurs dans les cellules solaires hybrides avec des donneurs organiques.

une première indication sur la réalisation de cellules hybrides à boîtes quantiques. Les résultats sont classés selon la position du niveau LUMO du polymère donneur, du plus bas au plus haut. Un niveau LUMO bas indique une plus faible énergie de liaison de l'exciton et donc permet de limiter l'écart énergétique du matériau accepteur ce qui permet de limiter la réduction du V_{oc} . Les gaps de bande sont également indiqués, on rappelle que l'on recherche un gap de bande proche de 1.5 eV. La taille des QDs est approximative, à cette échelle les variations dues à de nombreux paramètres (variation de tailles, états de surface, agglomération, etc...) sont très prononcées. Les écarts de bandes énergétiques Δ_{CB} et Δ_{VB} recherchés devraient également correspondre à l'énergie de liaison propre à chaque donneur.

Le principal problème de cette approche vient du fait que les paramètres matériaux dont les valeurs sont issues de la littérature doivent être préalablement validés. Notamment, les propriétés des polymères organiques varient de manière significatives d'une préparation à l'autre. De plus pour réaliser expérimentalement une cellule il faut que le donneur et les nanoparticules de taille spécifique soient disponibles. Il faut aussi considérer les électrodes à utiliser et optimiser les épaisseurs et les contacts pour maximiser l'absorption et la collecte des charges respectivement.

La fabrication rapide, peu coûteuse des techniques utilisées pour les matériaux organiques des couches est un des principaux avantages de cette technologie. Néanmoins ces techniques qui permettent de réaliser des cellules minces, transparentes ou flexibles ne sont pas adaptées pour obtenir des morphologies ordonnées. De plus, pour la production, les dépôts doivent être réalisés sur de larges surfaces. Les coûts associés à ces méthodes de production sont également à évaluer et la production de larges volumes est nécessaire pour le développement de cette technologie. Pour amortir les coûts, une grande durée de vie doit aussi être recherchée. Les cellules hybrides sont sensées apporter une meilleure longévité que les cellules tout organiques. Le principal problème des cellules hybrides dans la durée provient de la dégradation de la morphologie, que ce soit par oxydation ou du fait du réarrangement dû à des températures de fonctionnement élevées. Le dernier point à considérer dans le choix de matériaux pour les cellules hybrides est l'abondance et la toxicité des matériaux. L'abondance d'un matériau permet d'évaluer sa capacité à soutenir une augmentation de production sans trop impacter les coûts. Particulièrement le tellurium et l'indium sont rares et chers et l'on cherche des alternatives à l'utilisation d'indium dans les couches d'électrodes de dessus qui sont généralement des couches d'ITO (oxyde d'indium-étain) car cet alliage présente un bon compromis entre transparence et conductivité. La toxicité des matériaux contenant du cadmium ou du plomb est également un motif de rejet des composés. Les nanoparticules d'oxydes seraient préférables.

L'utilisation de l'approche de sélection présentée couplée à l'utilisation de la base de données rend cette étude facilement perfectible avec l'ajout de nouveaux paramètres. Les ligands couplant les deux matériaux et l'énergie de liaison des polymères devront faire l'objet d'une étude plus détaillée. Afin de déterminer les structures favorisant l'absorption de la lumière, il est également nécessaire de connaître les propriétés optiques de ces matériaux hybrides. Bien évidemment, comme les propriétés électroniques, les propriétés optiques sont très différentes de celles des matériaux massifs et ce sont ces aspects qui nous intéressent dans la suite du chapitre.

3.3 Absorption intrabande dans des puits quantiques couplés

On modélise l'absorption comme la somme des contributions de chaque transition électronique. On agit de même pour évaluer les changements que produisent la modification de la position des niveaux du fait du confinement sur la permittivité effective des structures quantiques. On peut également prendre en compte les phénomènes de dépolarisation et de couplage diélectriques.

Dans cette section on étudie les modèles optiques présentés dans le chapitre précédent. On se concentre sur les transitions intrabandes car cela simplifie le traitement des transitions dipolaires car il y a moins de niveaux à traiter et également moins de couplage électronique ou diélectrique. On commence par présenter un effet de couplage électronique avant de s'intéresser aux propriétés dipolaires des transitions sur des multipuits quantiques couplés. On étudie ensuite les différents modèles de permittivité pour montrer leur effet sur l'absorption.

3.3.1 Effet de couplage

Nous commençons l'étude des propriétés optiques des nanostructures par le calcul des niveaux électroniques confinés dans la bande de conduction de puits quantiques couplés. C'est la configuration quantique la plus simple et également la plus étudiée dans la littérature car elle concerne de nombreuses applications optoélectroniques tels que les lasers à cascade quantique ou encore les diodes électroluminescentes.

Le premier exemple de couplage électronique que l'on étudie est celui de deux puits quantiques GaAs couplés dont on fait varier l'épaisseur de la barrière $\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{As}$. Cet exemple reproduit les résultats du livre de Harrison [14]. On observe sur la figure 3.9 l'effet répulsif dû aux interactions coulombiennes entre les charges sur les niveaux d'énergies. La multiplication du nombre de structures couplées est à l'origine de la création de minibandes confinées. La dispersion énergétique de ces minibandes dépend du nombre de structures couplées et de la force de l'interaction coulombienne entre les charges. S'il n'y a que quelques structures il y a levée de dégénérescence et les niveaux se divisent en sous-niveaux.

Cet exemple nous a servi de test pour vérifier l'implémentation de la méthode car il existe une solution analytique au cas simple du double puit quantique symétrique et le modèle de Krönig-Penney décrit la dispersion énergétique des électrons au centre d'un système multipuits périodique infini. Il est intéressant de remarquer que la fonction enveloppe des fonctions d'onde couplées devient une onde de Bloch pour le cas de puits périodiques infinis. Ainsi l'approximation par les ondes de Bloch peut s'appliquer aux cas des fonctions d'ondes dans un puits unique (périodicité des atomes) mais représente également l'orbitale électronique créée par la périodicité des potentiels des puits. On montre ces effets, ainsi que l'amélioration apportée par la correction de la nonparabolicité dans la section suivante.

3.3.2 Niveaux électroniques confinés dans des multipuits couplés

Dans cette partie on veut valider notre approche par comparaison avec les résultats des calculs k-p 8-bandes et des transitions mesurées par Sirtori et al. [15] sur des puits quantiques $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ séparés par des barrières $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$. Ces résultats ont également été utilisés par Nextnano pour valider leur modèle k-p^e.

Les nanostructures multi-puits $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ sont utilisées pour des applications telles que les photodétecteurs infrarouges, les lasers à cascades quantiques ou les convertisseurs de fréquences. Les transitions en jeu sont intrabandes (et donc dans l'infrarouge) mais les calculs présentés dans cette section sont également applicables aux transitions interbandes situées dans l'UV/visible.

Les structures étudiées vont d'un puits unique isolé de 3 nm à un puits de 3.2 nm inséré entre des miroirs de Bragg composés de quatre lames quart-d'onde de chaque côté. Ces lames sont des empilements puits-barrière dont les épaisseurs sont fixées pour une réflectivité maximale

e. http://www.nextnano.de/nextnano3/tutorial/1Dtutorial_InGaAs_MQWs.htm

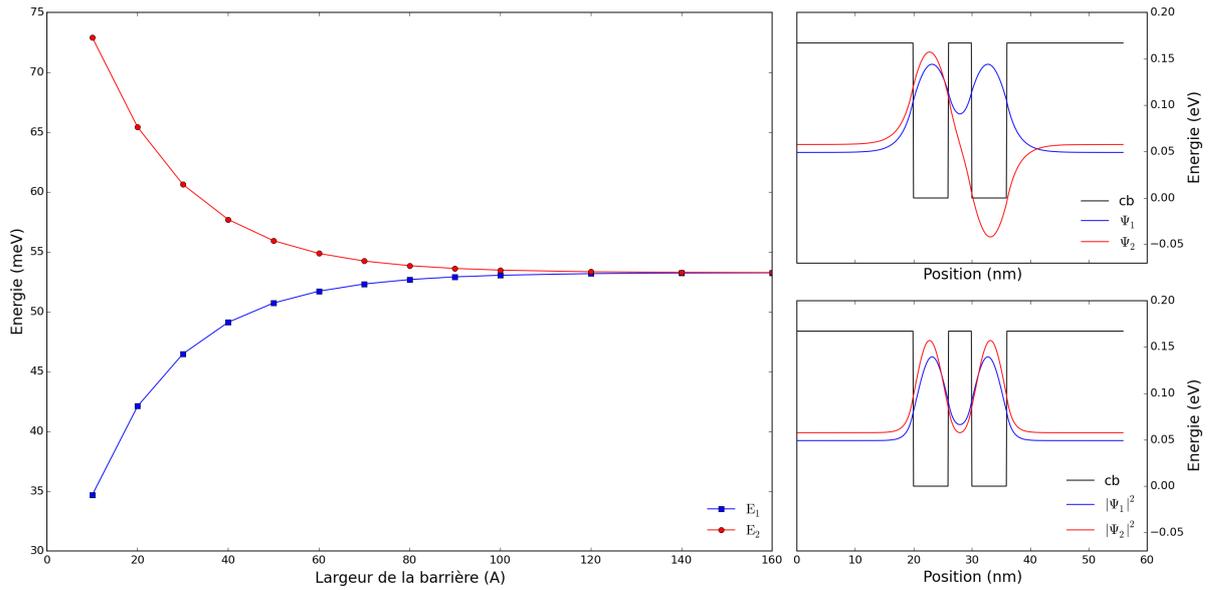


Figure 3.9 – Energie confinée des deux premiers niveaux d’un double puit quantique symétrique en fonction de la largeur de la barrière centrale.

L’augmentation du nombre de puits permet de sélectionner différents comportements optiques. L’étude des spectres d’absorption à basse température permet de valider le calcul de différentes propriétés optiques. Les caractéristiques de ces structures sont rassemblées dans le tableau 3.3. Pour les visualiser on se reporte à la figure 3.10.

Les zones de confinement (puits $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$) sont en gras dans les dimensions. Les auteurs ont fait croître les structures sur un substrat (100) d’InP (pas de contrainte du fait de l’accord de maille). Le puits le plus large de toutes les structures est dopé type n (avec du silicium) de sorte que le niveau de Fermi soit juste au-dessus du premier niveau de conduction afin que les transitions soient celles entre ce niveau et les niveaux excités. La densité surfacique des donneurs N_d est indiquée pour chaque structure. Les échantillons consistent en un empilement des structures de confinement dopées séparées par des barrières non-dopées de 20 nm. Ils mesurent ensuite le spectre d’absorption à 10 K avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) multi-passes. Pour augmenter la résolution et l’amplitude du signal ils augmentent le nombre de passes.

Structure	Dimensions (nm)	N_d (cm^{-2})	Commentaires
S1	20 3.0 20	$3.0 \cdot 10^{11}$	transition avec le continuum
S2	20 5.2 20	$2.5 \cdot 10^{11}$	1 transition intrabande
S3	20 5.9 1.3 2.4 20	$1.2 \cdot 10^{11}$	2 transitions intrabande
S4	20 4.6 1.0 2.0 1.0 1.9 20	$3.2 \cdot 10^{11}$	3 transitions intrabande
S5	10 4×(1.6 3.9) 3.2 4×(3.9 1.6) 10	$3.4 \cdot 10^{11}$	minibande confinée

TABLE 3.3 – Caractéristiques des structures étudiées [15]

On s’intéresse seulement à la bande de conduction ce qui simplifie l’étude (pas d’effets interbandes). Les profils des masses effectives et des potentiels appliqués sont les seuls paramètres nécessaires au calcul des énergies et des fonctions d’ondes. On rappelle que la masse contient les interactions (à plusieurs corps) de la charge avec le réseau tandis que le potentiel représente le confinement. Nous utilisons les gaps de bulk pour la correction de la nonparabolicité des bandes. Nous effectuons les calculs avec une résolution spatiale de 0.01 nm. On attribue des caractéristiques à chaque point de calcul (position, propriétés du matériau et potentiel appliqué).

Les valeurs des paramètres matériaux utilisés dans les calculs sont reportées dans le tableau 3.4. Le gap de bulk étroit dans la zone de confinement ($\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$) est proche de la valeur de ΔV_{CB} ce qui implique des effets de nonparabolicité non négligeables.

Les permittivités sont également reportées. On calcule ensuite les propriétés électroniques de ces structures afin de pouvoir étudier les transitions optiques. De cette façon on peut retrouver sur le spectre les forces d'oscillateurs, les moments dipolaires et ainsi valider les propriétés électroniques de manière générale.

Matériau	m_e (m_0)	ΔV_{CB} (eV)	E_g (eV)	ϵ_r (ϵ_0)
$\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$	0.043	0.51	0.69	11.15
$\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$	0.072		1.22	12.46[16]

TABLE 3.4 – Paramètres matériaux utilisés dans les calculs des multipuits couplés.

La variété des structures utilisées permet d'étudier l'effet du confinement sur le spectre énergétique. L'augmentation de la longueur de la zone de confinement fait que de plus en plus de niveaux sont accessibles aux transitions étudiées. Les effets de couplage entre les puits permettent de tester notre étude numérique sur les transitions.

La figure 3.10 regroupe les résultats de la méthode balistique 1-bande avec ou sans correction des effets de nonparabolicité. Les courbes noires sont les profils de potentiel de la bande de conduction. Les positions du niveau de Fermi et des principaux niveaux d'énergie sont indiqués.

On représente les probabilités de présences $|\psi|^2$ (courbes colorées et courbes grises, plus fines : avec et sans correction de la nonparabolicité respectivement). On observe que, pour ce confinement, on ne peut négliger l'effet de nonparabolicité à partir du troisième niveau. Grâce à la correction sur la masse effective, on atteint la précision des calculs k.p 8-bandes de Sirtori et al. Les énergies de ces niveaux confinés sont rassemblées pour comparaison dans le tableau 3.5.

Niveaux confinés (meV)				
(sans correction avec correction Sirtori 8x8k.p)				
			Continuum (522 494 494)	Continuum (657 559 560)
	Continuum (448 381 381)	Continuum (434 367 373)	(429 383 383)	Minibande -
Continuum (214 219 220)	(119 123 123)	(258 251 252)	(246 242 242)	-
		(97 100 102)	(123 126 126)	(201 206 204)
S1	S2	S3	S4	S5

TABLE 3.5 – Comparaison entre les énergies calculées des niveaux confinés dans les structures étudiées avec et sans correction de nonparabolicité et les valeurs des calculs k.p 8-bandes de Sirtori et al. [15].

Sur la figure 3.10 on observe sur la structure S3 que la correction n'affecte que peu l'énergie des deux premiers niveaux mais réduit de 65 meV celle du troisième. Le quatrième niveau n'est plus confiné et fait partie du continuum. Si l'on comparait les résultats sans correction avec les spectres d'absorption il manquerait une transition et la deuxième transition n'aurait pas la bonne position. La création d'une minibande confinée dans la structure S4 crée un effet de champs qui déforme le continuum. Nos calculs, ceux de Sirtori et al. ainsi que leur spectre d'absorption montrent toutefois une transition résonnante entre le premier niveau et un niveau dans le vide laissé par le continuum. On note toutefois l'apparition d'un deuxième niveau dans nos calculs.

Comme l'on peut le voir dans le tableau 3.5, on retrouve avec une précision de l'ordre du meV les résultats de la méthode 8x8k.p. Ces calculs sont très bien corrélés avec les transitions des

3.3. Absorption intrabande dans des puits quantiques couplés

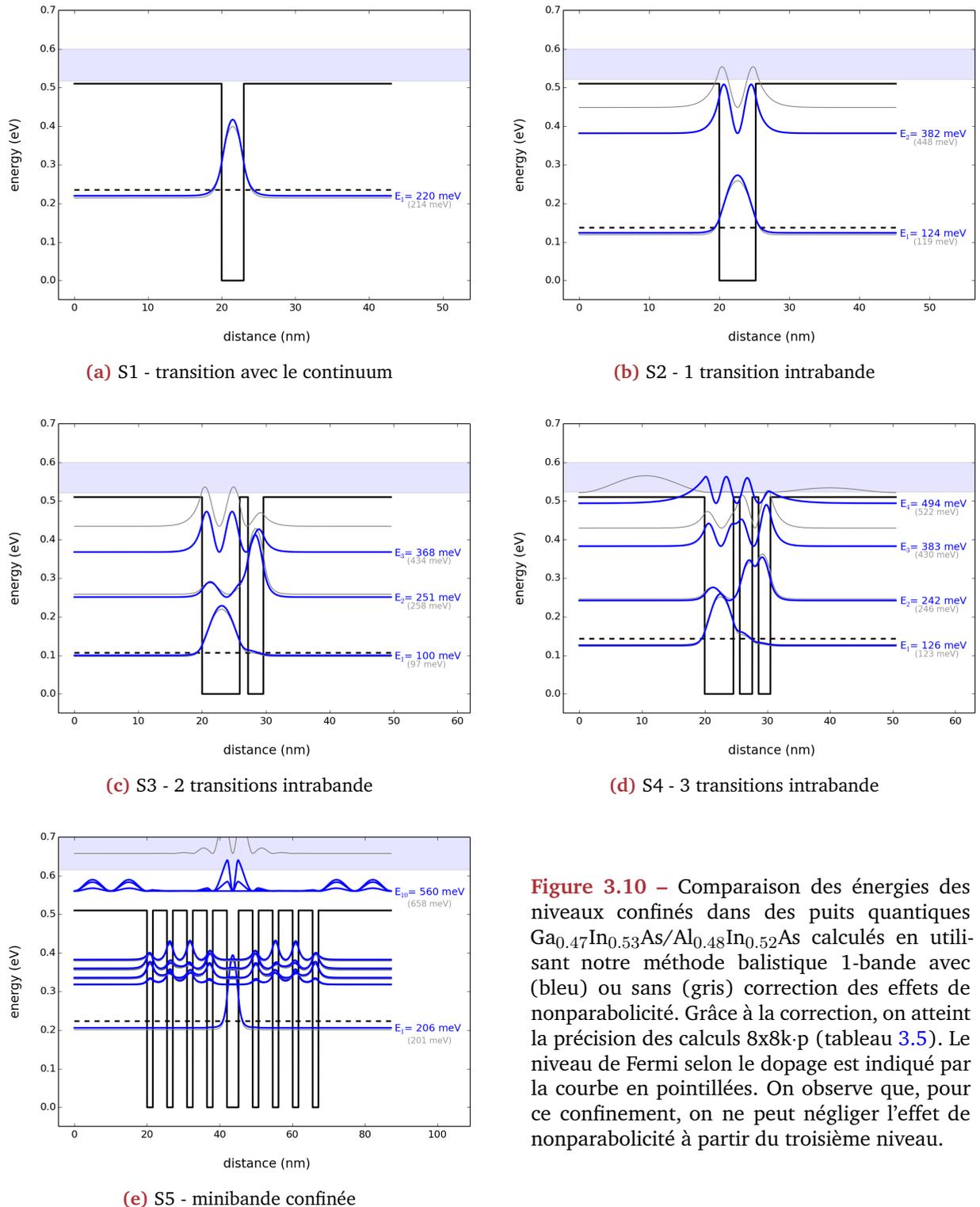


Figure 3.10 – Comparaison des énergies des niveaux confinés dans des puits quantiques $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ calculés en utilisant notre méthode balistique 1-bande avec (bleu) ou sans (gris) correction des effets de nonparabolicité. Grâce à la correction, on atteint la précision des calculs $8\times 8k\cdot p$ (tableau 3.5). Le niveau de Fermi selon le dopage est indiqué par la courbe en pointillés. On observe que, pour ce confinement, on ne peut négliger l'effet de nonparabolicité à partir du troisième niveau.

spectres d'absorption expérimentaux mesurés par Sirtori et al. On met ainsi en valeur la nécessité de la prise en compte de la nonparabolicité pour la détermination des propriétés optiques. On s'intéresse maintenant aux propriétés dipolaires des transitions depuis le premier niveau reportées dans la publication (tableau 3.6) pour valider nos modèles.

Le tableau 3.6 regroupe les résultats concernant les propriétés des transitions. Ces résultats ont été calculés et comparés expérimentalement dans l'article, ce qui était une des raisons du choix

de cet exemple. On note que les largeurs des transitions $\Delta E_{ji} = E_j - E_i$ qui correspondent aux positions des pics d'absorption sont très bien retrouvées. Les éléments de la matrice dipolaire M_{ij} concordent également avec les valeurs de Sirtori et Nextnano à l'exception de la transition 1-4 de la structure S4, deux fois plus faible. Les valeurs des forces des oscillateurs f_{ij} sont cohérentes et la règle de sommation de Thomas-Kuhn est respectée. On retrouve des valeurs de la somme des forces d'oscillateur f_{tot} proches des valeurs mesurées expérimentalement. Nous avons plus de niveaux confinés dans la minibande de la structure S5 et donc la transition 1-8 concerne une transition interdite vers ces niveaux. On conclue néanmoins que l'implémentation de ces calculs est validée.

	N_i (cm^{-2})	$i-j$	ΔE_{ji} (meV)	M_{ij} (nm)	f_{ij}	f_{tot}
S1	$3.0 \cdot 10^{11}$	1-2	297	0.37	1.1	11.5 (S-12.3 E-11.3)
		1-4	321	0.59	2.9	
		1-6	366	0.64	3.9	
		1-8	428	0.57	3.6	
S2	$2.5 \cdot 10^{11}$	1-2	258 (S-255 N-255)	1.54 (S-1.48 N-1.55 E-1.53)	16.1 (S-14.8 E-15.8)	16.1 (S-14.8 E-15.8)
		1-2	151 (S-150 N-150)	1.61 (S-1.65 N-1.61 E-1.64)	10.3 (S-10.8 E-10.7)	18.5 (S-16.1 E-15.4)
S3	$1.2 \cdot 10^{11}$	1-3	268 (S-271 N-267)	1.08 (N-1.11)	8.2	
		1-2	116 (S-116 N-118)	1.84 (S-1.84 N-1.81 E-1.86)	10.3 (S-10.3 E-10.5)	
S4	$3.2 \cdot 10^{11}$	1-3	257 (S-257 N-261)	0.76 (N-0.77)	3.9	14.4 (S-15.9 E-14.1)
		1-4	368 (S-368 N-370)	0.12 (N-0.3)	0.1	
		1-8	354 (S-356)	0.04 (S-1.02 E-1.01)	0.0 (S-9.7 E-9.6)	0.0 (S-13.3 E-)

TABLE 3.6 – Etude des propriétés dipolaires des transitions intrabandes des structures étudiées et comparaison avec les valeurs fournies par Sirtori (S) et Nextnano (N) et les valeurs expérimentales de Sirtori (E).

Maintenant que l'on a validé les calculs des niveaux électroniques et les propriétés des transitions dipolaires entre ces niveaux, on s'intéresse aux propriétés optiques. On étudie notamment l'effet de la permittivité diélectrique selon que l'on prend en compte la dépolarisation et/ou le couplage diélectrique entre les transitions sur l'absorption.

3.3.3 Absorption intrabande, étude des modèles de permittivité

Avec les modèles présentés dans le chapitre précédent nous calculons l'absorption d'une nanostructure. L'absorption est obtenue en partant des propriétés électroniques et en appliquant la règle d'or de Fermi connaissant les densités de charge des différents niveaux confinés. Nous avons vu que les propriétés optiques dépendent également de la permittivité diélectrique effective. La permittivité ou l'indice de réfraction sont des propriétés optiques importantes. Les effets de confinements quantiques les modifient. Ces questions intéressent une communauté de plus en plus importante de disciplines très variées. Nous continuons à utiliser de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ de l'exemple précédent et à considérer les propriétés optoélectroniques de la seule bande de conduction car ces structures sont abondamment étudiées dans la littérature.

Dans cette partie nous montrons que notre implémentation de la méthode matricielle originellement développée par Ando [17] permet de retrouver les résultats d'une méthode développée récemment dans l'équipe de Sirtori [18]. Cette méthode permet de rendre compte de l'influence électrostatique entre les transitions. Elle permet de retrouver numériquement des résultats expérimentaux [19] et explique la présence d'une transition exaltée. En effet, en plus de prendre en compte les effets de dépolarisation, où les transitions sont décalées par la fréquence de résonance plasma du nuage électronique des charges, cette méthode permet de rendre compte des couplages entre transitions diélectriques. Ainsi, pour des niveaux proches en énergie, les transitions dipolaires se couplent et les transitions dont les moments diélectriques sont élevés captent les charges des transitions dont les propriétés dipolaires sont de plus faible amplitude. Ces effets sont représentés sur la figure 3.11.

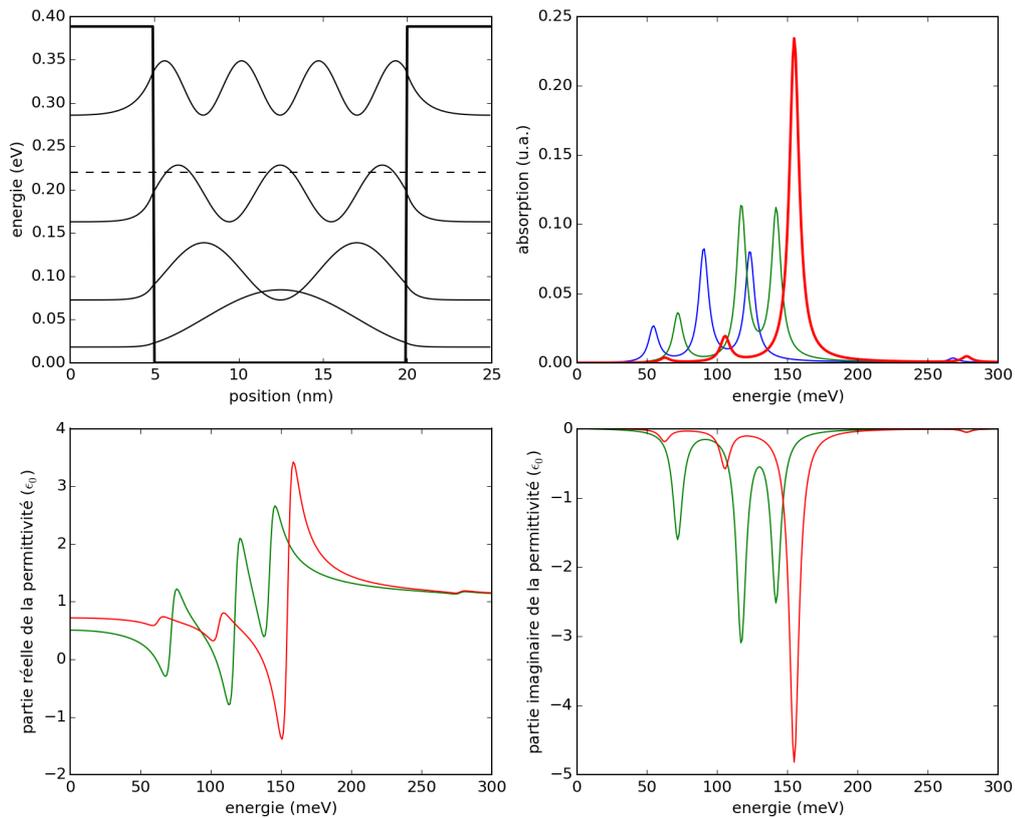


Figure 3.11 – Calcul de l'absorption intersubbande de conduction de puits quantiques GaAs/Al_{0.45}Ga_{0.55}As selon trois méthodes selon que l'on ne considère que les transitions sous forme de dipôles isolés (courbe bleue), si l'on prend en compte la dépolarisation (courbe verte) et ensuite les interactions entre les charges (courbe rouge).

La figure 3.11 représente un puits quantique de GaAs de 15 nm entouré de barrières d'Al_{0.45}Ga_{0.55}As de 5 nm. Le puits est dopé n avec une concentration de $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ afin que plusieurs niveaux soient peuplés (le niveau de Fermi à 10K est représenté par le trait en pointillé). Les spectres d'absorption des trois méthodes implémentées sont différents. Le premier spectre (en bleu) représente l'absorption calculée selon la règle d'or de Fermi pour des transitions dipolaires considérées séparément. Le spectre vert est obtenu avec des transitions indépendantes mais en prenant en compte les changements de permittivité dus à la dépolarisation. On observe que les niveaux sont décalés vers de plus hautes énergies (ajout de la résonance plasma). On observe que les résonances altèrent la permittivité diélectrique. La modification des parties réelles et imaginaires de la permittivité est représentée sur la figure 3.11. Ces résonances facilitent l'absorption de la transition et les amplitudes (forces des oscillateurs) augmentent. La dernière

formulation permet de prendre en compte les couplages dipolaires. Les transitions des deuxième et troisième niveaux vers le quatrième niveau confiné sont atténuées car les couplages entraînent ces transitions qui se comportent alors comme la transition dont la force de l'oscillateur est la plus forte (transition 1-4). On observe l'influence de ce couplage sur la permittivité effective et l'on observe l'atténuation des déviations de plus petites énergies qui exaltent et décalent la transition du niveau fondamentale.

Les calculs de Poisson-Schrödinger prenant en compte les effets de champs ne décalent que légèrement les transitions (quelques meV). La prise en compte de la nonparabolicité des bandes fait apparaître un nouveau niveau confiné dont le moment dipolaire est faible et donc n'affecte que peu le spectre d'absorption calculé avec la méthode matricielle.

Le couplage entre les transitions dipolaires existe aussi dans le cas d'un seul niveau occupé pour des transitions vers des niveaux proches électroniquement. Ce qui permet de favoriser des transitions par effet tunnel comme montré dans l'exemple de la figure 3.12.

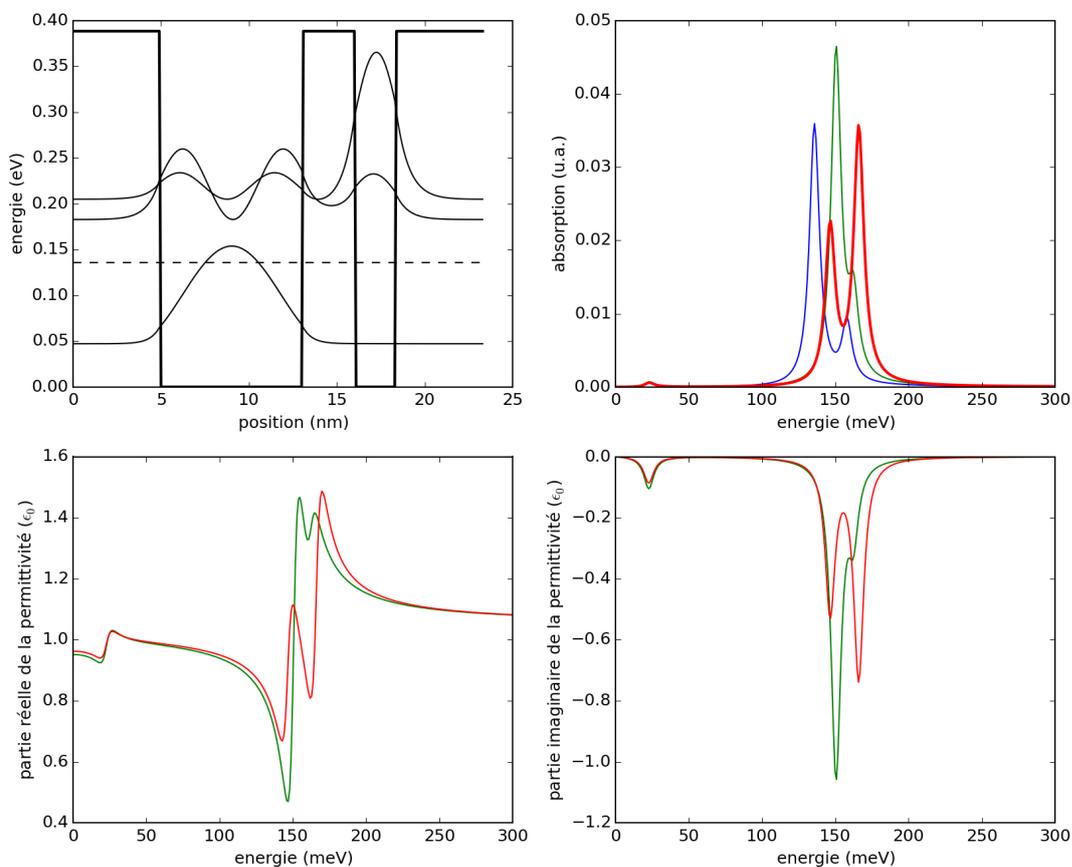
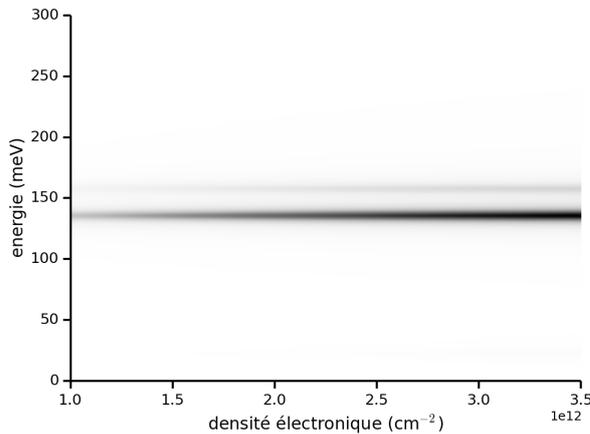


Figure 3.12 – Calcul de l'absorption intersubbande de conduction de deux puits quantiques GaAs/Al_{0.45}Ga_{0.55}As de 8.1 nm et 2.3 nm de largeur, couplés par une barrière de 3 nm selon que l'on ne considère que les transitions sous forme de dipôles isolés (courbe bleue), si l'on prend en compte la dépolarisation (courbe verte) et les couplages dipolaires (courbe rouge).

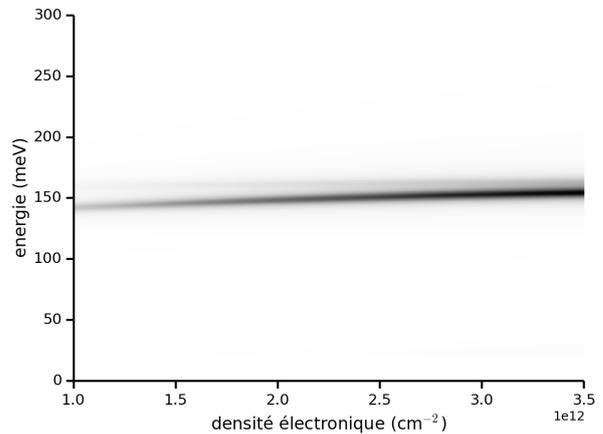
On peut étudier les changements sur les spectres d'absorption calculés avec les trois méthodes si l'on change la densité de charges présentes. La figure 3.13 représente les spectres d'absorption de la structure de la figure 3.12 en fonction de la densité de charges présentes sur le niveau fondamental.

Lorsqu'on considère les dipôles séparément (fig. 3.13a), l'augmentation du nombre de charges n'altère pas la forme du spectre d'absorption, seule l'amplitude augmente du fait de l'augmen-

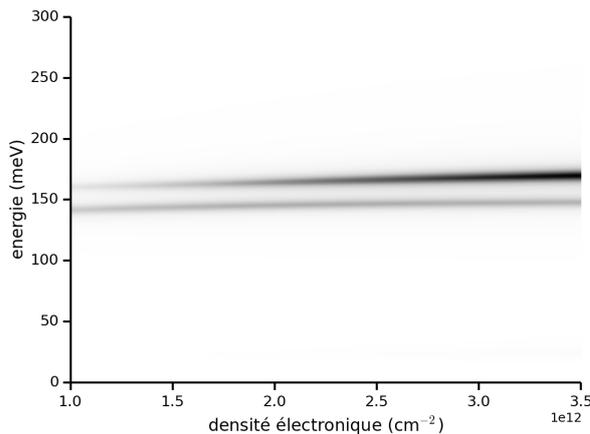
tation du nombre de charges en transition. En revanche l'augmentation du nombre de charges influence l'effet de la dépolarisation en accentuant le décalage en énergie car l'effet de la résonance du nuage électronique augmente (fig. 3.13b). En tenant compte du couplage on observe que la transition vers le niveau excité du puits le plus large sature et que les charges sont alors collectées sur le niveau du puits couplé par effet tunnel (fig. 3.13c). Ce phénomène de saturation de la population est physiquement plus réaliste.



(a) Absorption des dipôles isolés



(b) Absorption avec dépolarisation



(c) Absorption avec couplage

Figure 3.13 – Calcul de l'absorption intersubbande de deux puits quantiques GaAs/Al_{0.45}Ga_{0.55}As de 8.1 nm et 2.3 nm de largeur, couplés par une barrière de 3 nm en fonction de la densité de charges présentes sur le premier niveau.

On étudie ensuite l'effet du confinement quantique sur l'absorption du puits unique représenté sur la figure 3.11. Les spectres d'absorption selon les trois méthodes en fonction de la taille du puits sont représentés sur la figure 3.14. Comme on peut l'attendre, on observe le même type d'effets que ceux mis en valeur par l'étude sur la densité électronique. Les pics correspondant aux transitions des dipôles considérés séparément (fig. 3.14a) se rapprochent lorsque la taille du puits augmente car les niveaux électroniques se rapprochent entre eux. Ces pics finissent par se mélanger pour n'en former qu'un, élargi. En prenant en compte la dépolarisation (fig. 3.14b) il y a également un changement de l'amplitude de ces pics, cela témoigne de la réduction de nombre de charges des structures de petites dimensions. On observe également que les transitions de l'ordre de 100 meV résonnent plus fortement, ce qui a pour effet d'affiner la forme du mélange des pics de la structure la plus large de 50 nm. L'absorption avec la méthode matricielle (fig. 3.14c) présente encore l'effet de couplage qui décale et exalte la résonance. On note toutefois que cet effet disparaît dans les structures de petites dimensions pour lesquelles les niveaux sont éloignés du fait du fort confinement.

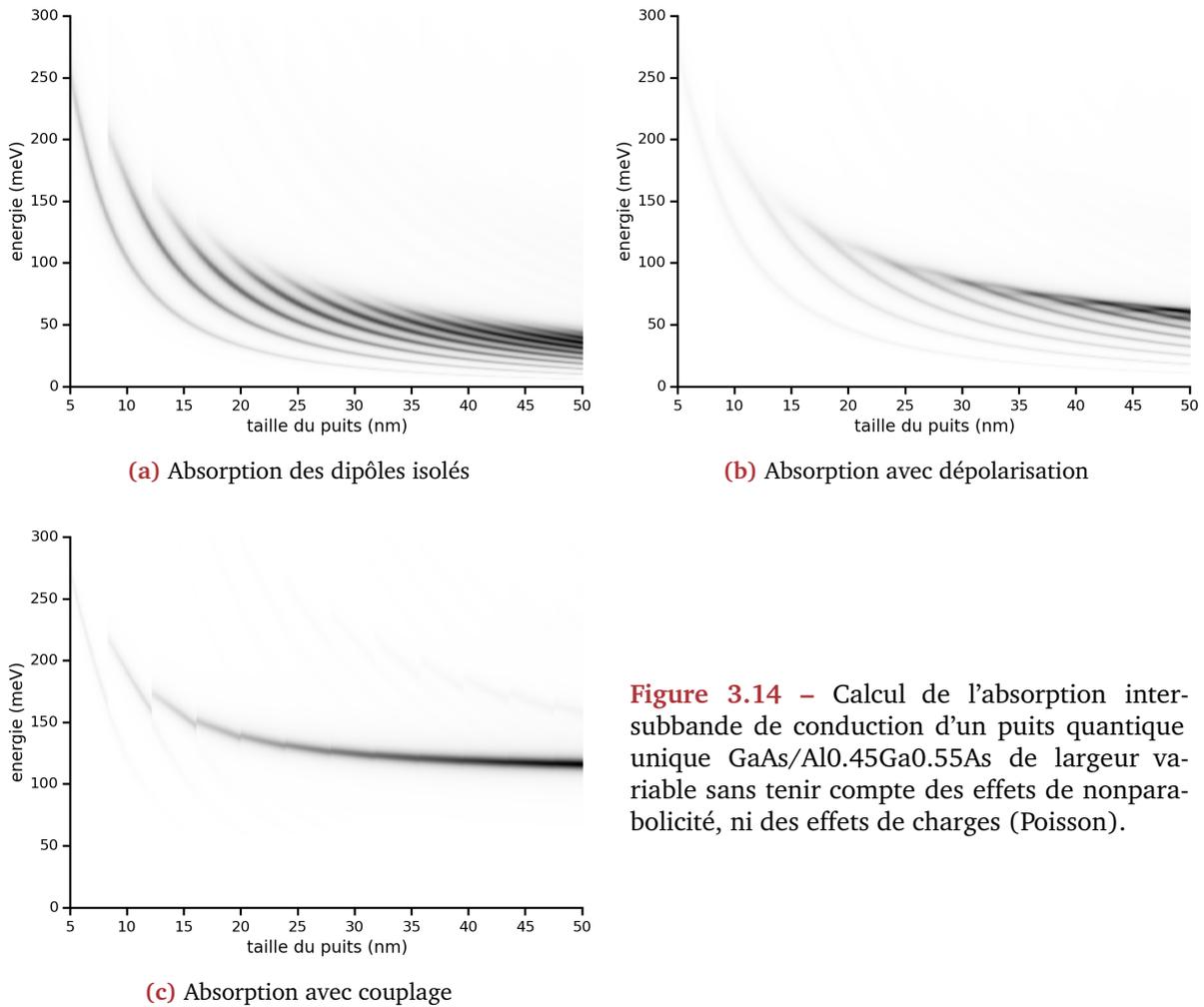


Figure 3.14 – Calcul de l'absorption inter-subbande de conduction d'un puits quantique unique GaAs/Al_{0.45}Ga_{0.55}As de largeur variable sans tenir compte des effets de nonparabolicité, ni des effets de charges (Poisson).

Un autre exemple intéressant est celui du couplage électronique entre les niveaux de deux puits symétriques séparés par une barrière de potentiel de largeur variable. Les résultats pour ce cas de figure sont présentés sur la figure 3.15. On étudie deux puits GaAs de 15 nm comme ceux de la figure 3.11. On observe que l'absorption calculée avec le modèle matriciel (fig. 3.15c) diffère sensiblement de celle calculée par les deux autres approches. Notamment, les pics d'absorption doublés correspondant aux niveaux électroniques couplés dans chacun des puits ne sont présents que pour des largeurs de la barrière comprises entre 1 nm et 3 nm environ. Pour des épaisseurs de barrière plus faibles le couplage dipolaire compense le couplage électronique et l'on retrouve les résultats attendus pour un puits de 30 nm de large. Pour des épaisseurs de barrière plus large, le couplage dipolaire prend le pas sur le couplage électronique et favorise une gamme de transitions particulières correspondant aux transitions dans un puits isolé de 15 nm de large. Cet effet est également reporté par Pegoloti et al. dans leur publication [18].

Les exemples discutés dans cette partie valident et mettent en valeur les caractéristiques de nos modèles de calculs des propriétés optiques dans les structures quantiques. On pourrait également mener des études sur les effets de la température (qui change la densité électronique) ou évaluer l'effet tunnel dû au couplage des transitions dipolaire de la figure 3.12 en fonction de la tension appliquée.

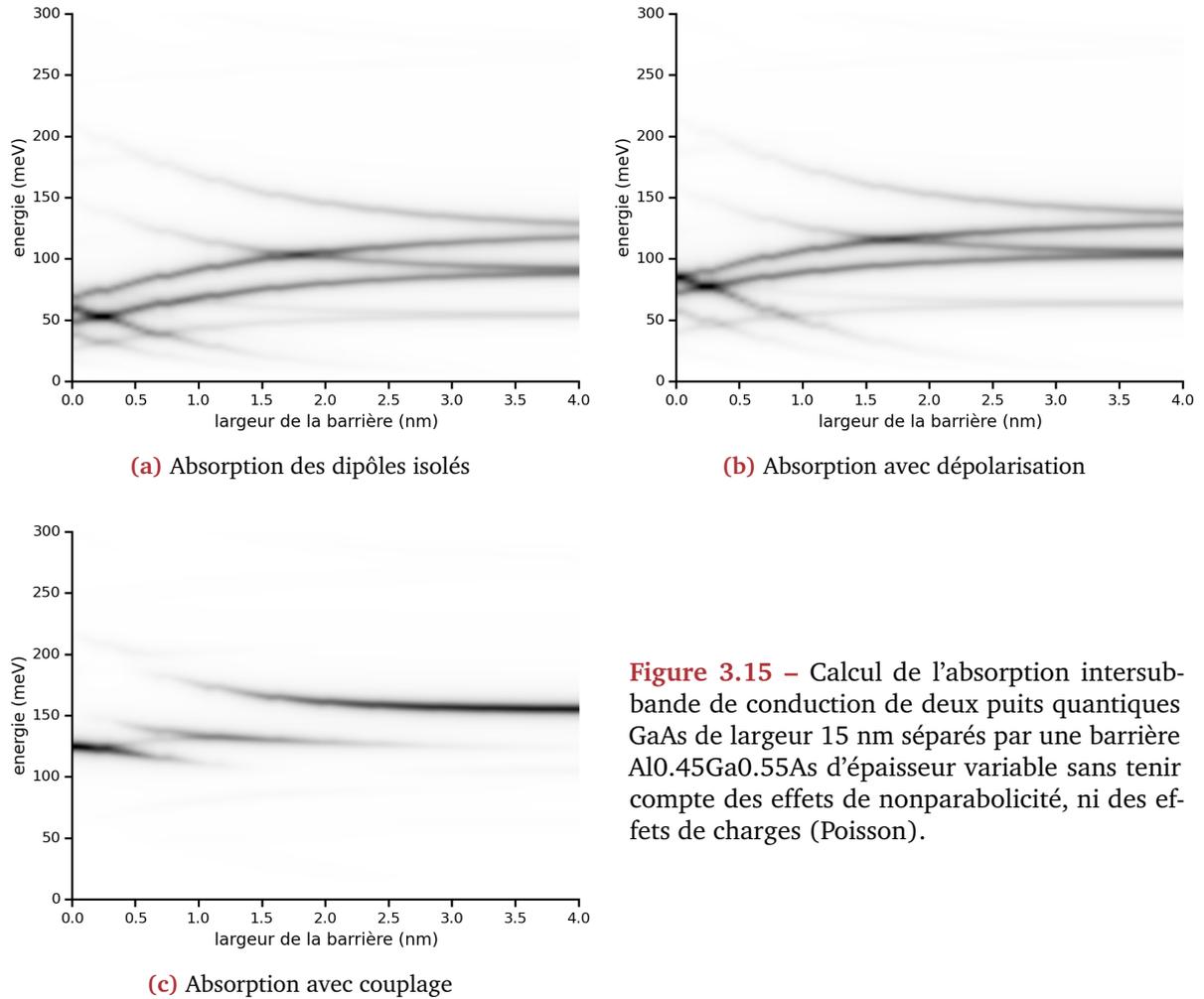


Figure 3.15 – Calcul de l'absorption intersubbande de deux puits quantiques GaAs de largeur 15 nm séparés par une barrière Al_{0.45}Ga_{0.55}As d'épaisseur variable sans tenir compte des effets de nonparabolicité, ni des effets de charges (Poisson).

3.4 Limitations actuelles et perspectives de développement

On peut modéliser de nombreux phénomènes physiques avec les modèles numériques présentés dans le chapitre précédent. Néanmoins certaines limitations empêchent la modélisation précises des propriétés optoélectroniques quantiques de couches minces organiques incorporant des nanoparticules. On aborde dans cette section les principales limitations actuelles afin d'expliquer les difficultés que l'on peut rencontrer lors de l'étude numérique de la couche active de cellules hybrides. On met notamment en valeur deux points concernant la méthode de Poisson-Schrödinger et la modélisation de l'absorption interbandes pour amener des pistes de réflexion sur d'éventuelles améliorations à apporter aux modèles.

3.4.1 Méthode de Poisson-Schrödinger

On compare la méthode de Poisson-Schrödinger dérivant de notre méthode électronique avec les calculs à l'aide de fonctions de Green hors-équilibre (NEGF) de Nextnano^f. Comme illustré sur la figure 3.16 qui compare le résultat de nos calculs avec ceux d'une méthode Green hors_équilibre, nos résultats sont comparables autour de la zone centrale qui contient la structure quantique. Mais on remarque que les frontières du calcul sont différentes. Cela vient du fait que nous

^f. Calculs NEGF de Nextnano sur un puit InGaAs

calculons la densité de charges de chaque niveau avec les fonctions d'ondes. Les fonctions d'ondes sont calculées avec les conditions aux frontières de BenDaniel-Duke qui impliquent que la fonction d'onde et sa dérivée s'annulent aux bords du calcul. La densité électronique est donc nulle sur ces frontières ce qui affecte également la courbure de bande calculée en résolvant l'équation de Poisson.

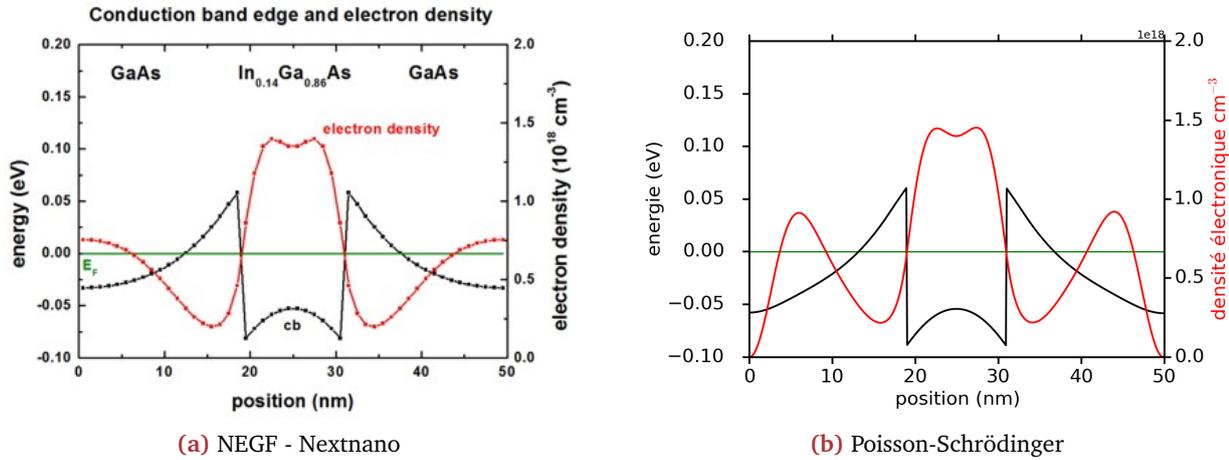


Figure 3.16 – Comparaison des résultats du calcul de Poisson-Schrödinger sur la courbure de bande d'un puit quantique InGaAs/GaAs avec les résultats de la méthode des fonctions de Green hors équilibre de Nextnano.

Ainsi le calcul n'est valable qu'en considérant les structures confinées et non les matériaux des zones barrières. Cela est préjudiciable pour estimer la densité d'états locale résolue en énergie qui nous permettrait d'obtenir la densité de courant circulant dans le dispositif. Connaître la densité de courant à l'aide de la méthode de Poisson-Schrödinger nous permettrait d'évaluer de façon plus précise le fonctionnement photovoltaïque des dispositifs incluant des structures quantiques. Nous réfléchissons actuellement à la meilleure façon d'arriver à obtenir ces résultats avec les modèles développés. Une manière possible serait de ne résoudre le modèle de Poisson-Schrödinger que pour des énergies inférieures au maximum du profil de potentiel, et d'utiliser le modèle de Poisson-Boltzmann pour les énergies du continuum. On pourrait alors rassembler ces deux résultats pour retrouver des valeurs proches de celles obtenues avec une méthode de Green hors-équilibre.

3.4.2 Absorption interbandes

Nous avons vu précédemment que nous pouvions estimer l'effet des couplages des champs électrostatiques sur les propriétés optiques. Néanmoins notre méthode évalue les solutions de l'équation de Schrödinger pour chaque niveau d'énergie indépendamment. On ne peut donc pas déterminer pour l'instant les interactions entre les niveaux électroniques. Notamment, lors de l'étude de nanostructures semiconductrices pour une utilisation photovoltaïque, il faut évaluer des transitions interbandes qui vont concerner des énergies du domaine du visible ou du proche infrarouge car, comme démontré précédemment, ces domaines concentrent la plus grande part de l'intensité lumineuse incidente. Il y a donc plusieurs bandes à considérer, la bande de conduction mais également plusieurs bandes de valence : celle des trous lourds, des trous légers et la bande split-off.

Pour expliciter ces notions, on utilise les résultats de Norris et Bawendi [20]. Ils ont extrait la position des différentes transitions électroniques dans de nombreuses nanoparticules de CdSe de très petites dimensions à partir de mesures de photoluminescence à 10K ($E_{g,CdSe}(10K) =$

1.839 eV). Ils ont ensuite cherché à déterminer quelles étaient les paires de niveaux électroniques de chaque transition ainsi que leur évolution avec la taille à l'aide d'un modèle théorique tenant compte du couplage des différentes bandes de valence. La figure 3.17a montre la variation de l'énergie de la première transition interbandes (du premier niveau des trous vers le premier niveau de conduction) en fonction de la taille. En incluant comme ils l'ont fait une correction électrostatique du premier ordre, nous obtenons un accord similaire entre résultats théoriques et expérimentaux.

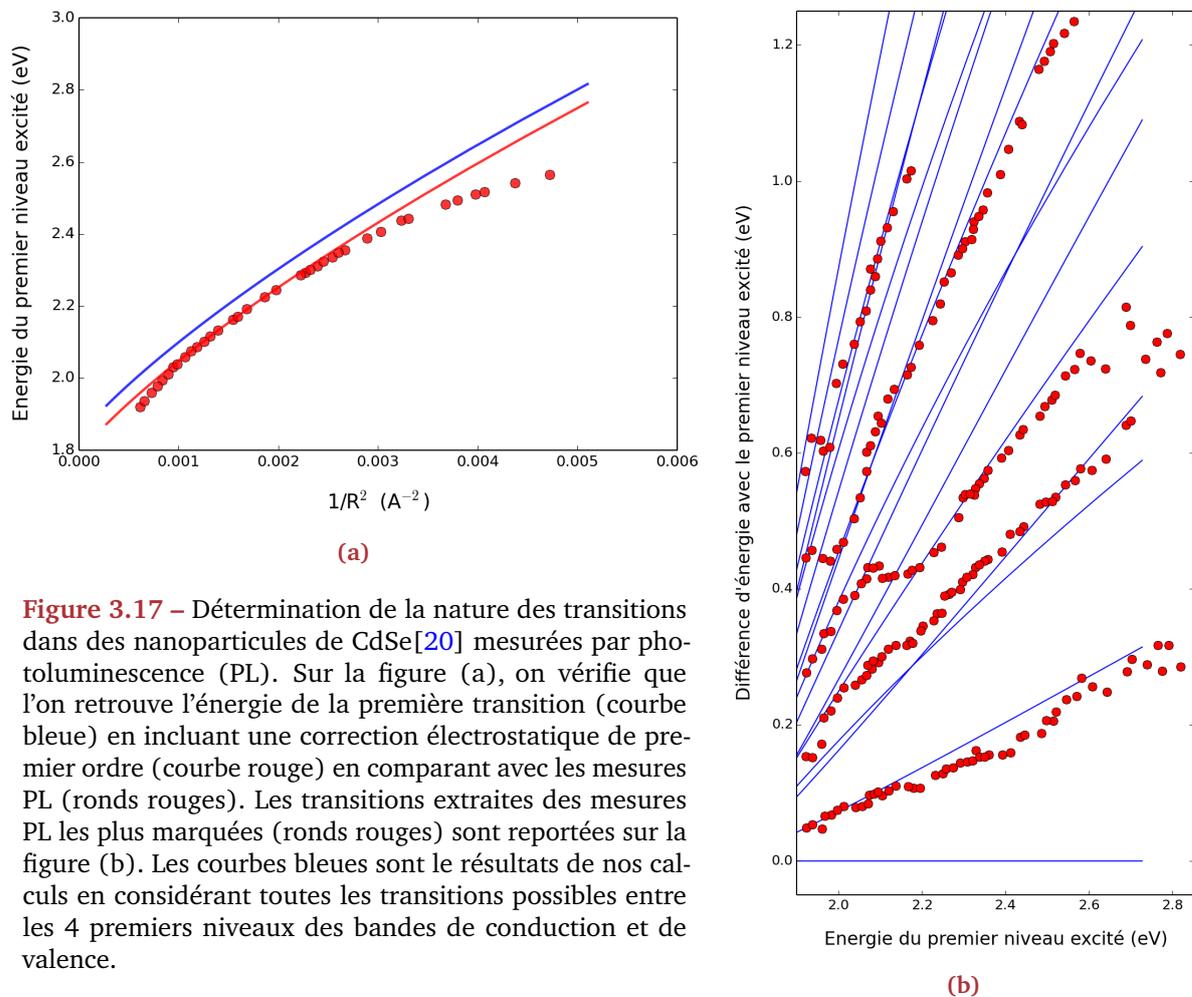


Figure 3.17 – Détermination de la nature des transitions dans des nanoparticules de CdSe[20] mesurées par photoluminescence (PL). Sur la figure (a), on vérifie que l'on retrouve l'énergie de la première transition (courbe bleue) en incluant une correction électrostatique de premier ordre (courbe rouge) en comparant avec les mesures PL (ronds rouges). Les transitions extraites des mesures PL les plus marquées (ronds rouges) sont reportées sur la figure (b). Les courbes bleues sont le résultats de nos calculs en considérant toutes les transitions possibles entre les 4 premiers niveaux des bandes de conduction et de valence.

La différence d'énergie entre la première transition de la figure 3.17a et les transitions les plus marquées des spectres PL est représentée sur la figure 3.17b. On observe sur la partie gauche de ce graphique les effets coulombiens répulsifs qui déforment les niveaux électroniques (effet anti-croisement). On montre que nos calculs électroniques (ici les transitions entre les quatre premiers niveaux des deux bandes) ne permettent pas de retrouver cet effet. On montre aussi qu'il est difficile de déterminer précisément quels niveaux électroniques participent aux transitions. Cette limitation rend difficile l'évaluation précise des propriétés optiques résultantes des transitions interbandes dans les structures quantiques. C'est la limite de résolution des méthodes une-bande qui ne prennent pas en compte les mélanges complexes de la bande de valence. La simulation de l'absorption des boîtes quantiques permet également de mieux modéliser le comportement photovoltaïque des cellules hybrides. Nous détaillerons dans le chapitre suivant nos résultats par comparaison avec des mesures expérimentales.

Conclusion

Les différents exemples et études décrits dans ce chapitre constituent une liste non exhaustive du type de recherche que l'on peut mener grâce aux modèles numériques présentés dans le chapitre précédent. Nos modèles nécessitent de connaître quelques paramètres matériaux. Typiquement, ces paramètres sont les masses effectives des charges $m_{e,h}^*$, le gap de bande interdite du matériau massif E_g , l'affinité électronique χ_A et la permittivité diélectrique statique ϵ_s . Pour éviter d'avoir à déterminer expérimentalement ces paramètres et utiliser de nombreux matériaux dans nos calculs, on a cherché les paramètres dans des publications. Une page internet interactive a été conçue afin de rendre accessible ce travail au plus grand nombre.

On calcule ensuite les propriétés électroniques de différents matériaux semiconducteurs sous forme de boîtes quantiques sphériques. Les boîtes peuvent être massives ou multicouches. Il était important pour nous de pouvoir résoudre des structures multicouches car cela nous permet de modéliser des structures expérimentales cœurs-coquilles ou encore l'action des ligands provenant de la synthèse qui jouent le rôle de barrière tunnel. On étudie notamment l'effet de confinement quantique par comparaison des calculs du gap de bande de nanosphères de différentes tailles avec de nombreuses valeurs de la littérature. Notre méthode permet de résoudre le problème pour des matériaux de gap étroit où il est généralement admis que l'approximation par la masse effective ne fonctionne pas. L'approche utilisée est rapide et permet donc des calculs d'optimisation. On peut notamment extraire les paramètres matériaux de mesures de voltammétrie cyclique.

Ces calculs servent ensuite à choisir des matériaux pour la couche active d'une cellule solaire hybride par ingénierie de bande. Le matériau donneur est un polymère organique, son niveau LUMO doit être le plus bas possible pour abaisser l'écart énergétique nécessaire à l'extraction des charges à l'interface avec le matériau accepteur. Dans les cellules hybrides, cet écart augmente également les recombinaisons et diminue le potentiel de sortie. On veut utiliser des boîtes quantiques semiconductrices comme matériau accepteur. On utilise le confinement pour déterminer quels matériaux et quels tailles de nanosphères semiconductrices permettent d'approcher l'écart minimal nécessaire. On présente la meilleure possibilité selon nos calculs pour chaque polymère de la base de données. Les résultats présentés ne sont pas définitifs, ils s'affineront au fur et à mesure que les bases de données seront remplies.

On détermine les propriétés optiques provenant des transitions électroniques selon l'approximation des dipôles électrostatiques. On étudie ces propriétés sur des multipuits quantiques pour des transitions intrabandes car cela simplifie le traitement et met en valeurs les effets de couplages. Ces structures sont très répandues, elles servent à réaliser des dispositifs optoélectroniques tels que des lasers ou des diodes. Elles sont de plus très étudiées théoriquement et peuvent être intéressantes pour des études de couches minces (électrodes, couches interfaciales,...) dans les dispositifs photovoltaïques. Nous avons remarqué que la correction de la nonparabolicité des bandes est nécessaire pour résoudre les niveaux de hautes énergies. On décrit en détail les effets de couplages électroniques et dipolaires sur l'absorption. On présente notamment les effets de dépolarisation et de l'interaction électrostatique entre les charges sur la permittivité effective des structures.

Pour chaque étude, on trouve un accord entre nos résultats et ceux expérimentaux issus de la littérature. Les avantages et les limites de notre approche ont été mis en avant. Les limitations actuelles concernent la méthode de Poisson-Schrödinger que l'on souhaiterait utiliser pour déterminer la densité de courant dans les cellules hybrides et les couplages électroniques qui modifient la forme de l'absorption interbandes des nanosphères. Le chapitre suivant présente la réalisation expérimentale et la caractérisation de couches minces contenant des boîtes quantiques homogènes et cœurs-coquilles de différentes natures dans des matrices polymères pour valider expérimentalement notre modélisation des effets de confinement sur les propriétés optiques, notamment l'absorption.

- [1] L. E. BRUS. « Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state ». In : *The Journal of Chemical Physics* 80.9 (1984) (cf. p. 80).
- [2] Yosuke KAYANUMA. « Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape ». In : *Phys. Rev. B* 38 (14 nov. 1988), p. 9797–9805. DOI : [10.1103/PhysRevB.38.9797](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9797) (cf. p. 80).
- [3] G. ALLAN, Y. M. NIQUET et C. DELERUE. « Quantum confinement energies in zinc-blende III–V and group IV semiconductors ». In : *Applied Physics Letters* 77.5 (2000) (cf. p. 80).
- [4] S BASKOUTAS et A F TERZIS. « Size-dependent band gap of colloidal quantum dots ». In : *Journal of Applied Physics* 99.1 (2006), p. 1–4. DOI : [10.1063/1.2158502](https://doi.org/10.1063/1.2158502) (cf. p. 82).
- [5] Jacek JASIEŃIAK, Marco CALIFANO et Scott E. WATKINS. « Size-Dependent Valence and Conduction Band-Edge Energies of Semiconductor Nanocrystals ». In : *ACS Nano* 5.7 (2011), p. 5888–5902. DOI : [10.1021/nm201681s](https://doi.org/10.1021/nm201681s) (cf. p. 84, 85).
- [6] Giovanni PELLEGRINI, Giovanni MATTEI et Paolo MAZZOLDI. « Finite depth square well model : Applicability and limitations ». In : *Journal of Applied Physics* 97.7, 073706 (2005), p. –. DOI : [10.1063/1.1868875](https://doi.org/10.1063/1.1868875) (cf. p. 84).
- [7] Yuanzhao YAO et al. « Exciton states of II-VI tetrapod-shaped nanocrystals ». In : *Opt. Mater. Express* 3.7 (2013), p. 977–988. DOI : [10.1364/OME.3.000977](https://doi.org/10.1364/OME.3.000977) (cf. p. 84).
- [8] Byung-Ryool HYUN et al. « Electron Injection from Colloidal PbS Quantum Dots into Titanium Dioxide Nanoparticles ». In : *ACS Nano* 2.11 (2008), p. 2206–2212. DOI : [10.1021/nm800336b](https://doi.org/10.1021/nm800336b) (cf. p. 85).
- [9] Xiaomei JIANG et al. « PbSe nanocrystal/conducting polymer solar cells with an infrared response to 2 micron ». In : *Journal of Materials Research* 22 (08 2007), p. 2204–2210. DOI : [10.1557/jmr.2007.0289](https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0289) (cf. p. 85).
- [10] Joshua J. CHOI et al. « PbSe Nanocrystal Excitonic Solar Cells ». In : *Nano Letters* 9.11 (2009), p. 3749–3755. DOI : [10.1021/nl901930g](https://doi.org/10.1021/nl901930g) (cf. p. 85).
- [11] David CAHEN et al. « Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 104.9 (2000), p. 2053–2059. DOI : [10.1021/jp993187t](https://doi.org/10.1021/jp993187t) (cf. p. 85).
- [12] MC SCHARBER et al. « Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency ». In : *ADVANCED MATERIALS* 18.6 (mar. 2006), 789+. DOI : [10.1002/adma.200501717](https://doi.org/10.1002/adma.200501717) (cf. p. 88).
- [13] Min ZHANG et al. « Enhanced photovoltaic properties of the terpolymer containing diketopyrrolopyrrole and benzothiadiazole side chain ». In : *European Polymer Journal* 57 (2014), p. 83 –90. DOI : [10.1016/j.eurpolymj.2014.05.011](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.05.011) (cf. p. 89).
- [14] P. HARRISON. *Quantum Wells, Wires and Dots : Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. Wiley, 2005 (cf. p. 92).
- [15] Carlo SIRTORI et al. « Nonparabolicity and a sum rule associated with bound-to-bound and bound-to-continuum intersubband transitions in quantum wells ». In : *Physical Review B* 50.12 (1994), p. 8663–8674 (cf. p. 92–94).
- [16] Pallab BHATTACHARYA et al. « Carrier dynamics and high-speed modulation properties of tunnel injection InGaAs-GaAs quantum-dot lasers ». In : *Quantum Electronics, IEEE Journal of* 39.8 (août 2003), p. 952–962. DOI : [10.1109/JQE.2003.814374](https://doi.org/10.1109/JQE.2003.814374) (cf. p. 94).
- [17] T. ANDO. « Inter-subband optical absorption in space-charge layers on semiconductor surfaces ». In : *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 26 (sept. 1977), p. 263–272. DOI : [10.1007/BF01312933](https://doi.org/10.1007/BF01312933) (cf. p. 97).
- [18] G. PEGOLOTTI et al. « Quantum model of coupled intersubband plasmons ». In : *Phys. Rev. B* 90 (3 juil. 2014), p. 035305. DOI : [10.1103/PhysRevB.90.035305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035305) (cf. p. 97, 100).
- [19] A. DELTEIL et al. « Charge-Induced Coherence between Intersubband Plasmons in a Quantum Structure ». In : *Phys. Rev. Lett.* 109 (24 déc. 2012), p. 246808. DOI : [10.1103/PhysRevLett.109.246808](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.246808) (cf. p. 97).
- [20] D. J. NORRIS et M. G. BAWENDI. « Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots ». In : *Phys. Rev. B* 53 (24 1996), p. 16338–16346. DOI : [10.1103/PhysRevB.53.16338](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.16338) (cf. p. 102, 103).

Chapitre 4

Mesures expérimentales

On souhaite étudier les propriétés de couches organiques incluant des boîtes quantiques. Dans ce chapitre, on présente les mesures expérimentales et leurs analyses réalisées sur des couches de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) contenant des nanocristaux de natures différentes. Des nanosphères massives de PbS et des structures (coeur)coquille de (CdSe)CdS et (CdSe)ZnS sont considérées. On s'intéresse principalement à l'absorption de ces couches hybrides. La première partie de ce chapitre présente les techniques de caractérisation utilisées et les résultats obtenus. On présente ensuite la comparaison de ces résultats avec les modèles développés.

Sommaire

4.1	Etude expérimentale de nanosphères dans une matrice organique	108
4.1.1	Caractéristiques des échantillons	108
4.1.2	Dépôts de couches minces par spin-coating	109
4.1.3	Mesures d'épaisseur par profilométrie	111
4.1.4	Réflexion, transmission et absorption par spectrophotométrie	115
4.1.5	Photoluminescence à température ambiante	117
4.2	Confrontation des résultats expérimentaux avec les modèles numériques	119
4.2.1	Estimation des tailles et de l'épaisseur des coquilles	120
4.2.2	Position des pics d'absorption et de photoluminescence	121
4.2.3	Considérations sur l'absorption des nanosphères	122

4.1 Etude expérimentale de nanosphères dans une matrice organique

Dans cette section on présente tout d'abord les échantillons que nous avons réalisés par dépôt à la tournette. On donne ensuite les résultats de mesures obtenues par différentes techniques. L'objectif principal de cette campagne expérimentale est d'évaluer précisément les caractéristiques optiques des couches. Nous avons ainsi mesuré les spectres de réflexion, transmission et absorption (RTA) par spectrophotométrie. La position des pics d'absorption permet de déterminer l'énergie des transitions électroniques. Nous avons également mesuré la photoluminescence à température ambiante pour évaluer l'énergie de liaison de l'exciton dans ces structures. Nous avons également effectué des mesures d'ellipsométrie qui permettent de remonter aux indices effectifs des couches si l'on connaît leur épaisseur. Les épaisseurs des échantillons ont été mesurées par profilométrie.

4.1.1 Caractéristiques des échantillons

Les boîtes quantiques utilisées sont des nanosphères (coeur)coquille (CdSe)Zns achetées chez PlasmaChem ^a et des nanosphères de (CdSe)CdS et de PbS fournies par le laboratoire de Physique et d'Etude des matériaux (LPEM) de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI) de la ville de Paris.

Nous avons utilisé des boîtes quantiques de plusieurs tailles pour observer les effets de confinement quantique. Des estimations des tailles de coeur et de l'épaisseur de la coquille des nanoparticules (CdSe)ZnS sont disponibles dans le catalogue de PlasmaChem ^b. Les différentes tailles utilisées sont reportées dans le tableau 4.1, l'épaisseur de la coquille de ZnS est estimée être entre 0.5 nm et 0.7 nm environ. Nous avons commandé sept tailles différentes, ce qui correspond à des longueurs d'onde d'émission allant de 530 nm à 650 nm. On se sert de cette position d'émission pour nommer nos échantillons. Les particules sont sous forme de poudre, nous les avons dispersées dans du chloroforme pour pouvoir déposer les couches à partir de solutions.

Provenance	Matériaux	Taille du coeur (nm)
PlasmaChem	(CdSe)ZnS 530	2.5
	(CdSe)ZnS 550	2.9
	(CdSe)ZnS 570	3.3
	(CdSe)ZnS 590	3.7
	(CdSe)ZnS 610	4.4
	(CdSe)ZnS 630	5.4
	(CdSe)ZnS 650	6.7
ESPCI	(CdSe)CdS	5.6
	PbS 830	3.4
	PbS 930	4.9

TABLE 4.1 – Synthèse des matériaux et tailles des nanosphères utilisées.

Les nanoparticules fournies par le LPEM étaient déjà en solution, dans du toluène pour le (CdSe)CdS et dans du chloroforme pour les boîtes PbS. Les nanoparticules de PbS sont de deux tailles différentes qui correspondent à des pics d'absorption excitoniques situés à 830 nm et 930 nm. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à obtenir des couches homogènes avec ces

^a. [Lien vers la page du catalogue de PlasmaChem](#)

^b. [Tailles des nanosphères selon PlasmaChem](#)

nanoparticules. Des images en microscopie électronique en transmission sous deux résolutions différentes de chacun des types de particule nous ont également été envoyées pour une évaluation précise de leurs tailles et morphologie. Ces images ont été étudiées par traitement d'image pour évaluer la taille de manière rigoureuse (figure 4.1). Les QDs sur les images sont bien dispersés mais la coquille n'est pas identifiable. On mesure le diamètre moyen de chacune des nanoparticule pour les deux échelles. Nous identifions 23 nanoparticules pour l'échelle 10 nm et 350 pour l'échelle 30 nm. Pour évaluer la distribution en taille, on commence par tracé l'histogramme des tailles puis on fit l'histogramme avec une distribution normale ou, plus finement, avec un kernel de densité gaussien. Comme l'épaisseur de la coquille des nanosphères de (CdSe)CdS n'est pas connue, on essaiera de l'évaluer par comparaison avec des calculs numériques.

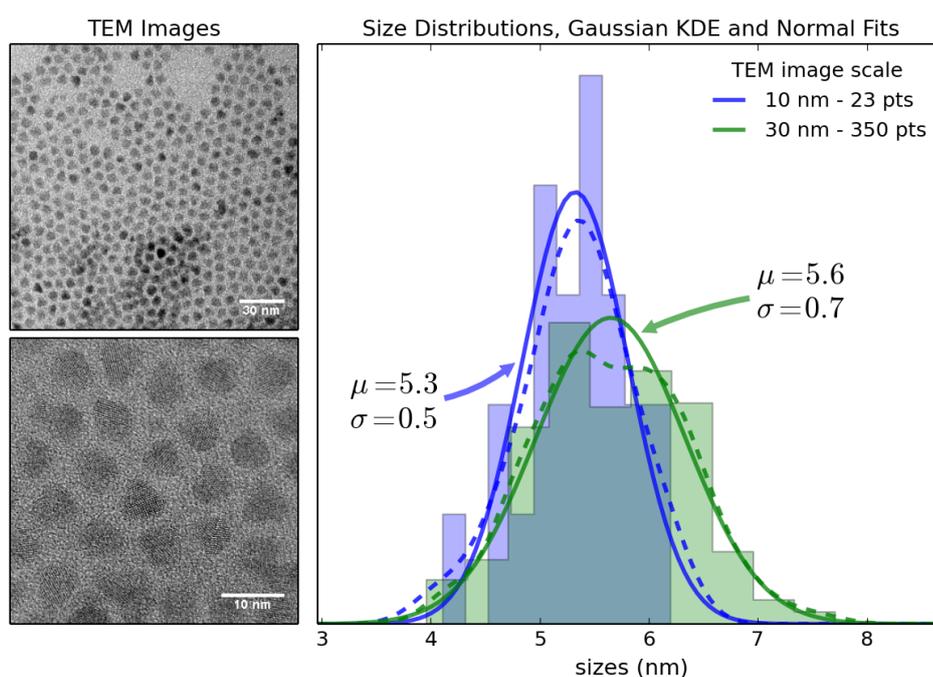


Figure 4.1 – Evaluation de la taille des nanoparticules (coeur)coquille (CdSe)CdS par analyse d'images de microscope électronique en transmission (MET). On évalue le résultat de deux images de résolutions différentes un utilisant un kernel de densité gaussien (KDE) et une distribution normale.

Dans la continuité de travaux réalisés dans l'équipe [1], nous avons choisi d'incorporer ces nanostructures dans du polyméthacrylate de méthyle PMMA ^c. On se sert d'une matrice PMMA car ce polymère est transparent optiquement dans les domaines de longueurs d'onde qui nous intéressent pour observer les transitions électroniques (c'est d'ailleurs un des seuls polymères qui est transparent aux proches ultraviolets). De plus il est peu cher et sa mise en œuvre est aisée. Les couches sont déposées sur des substrats de verre découpés dans des lames de microscope ^d. Nous avons également utilisé des substrats en silice pour améliorer les mesures d'absorption et des substrats de silicium (pas de mesures de transmission possible) afin d'améliorer les mesures ellipsométriques.

4.1.2 Dépôts de couches minces par spin-coating

Comme évoqué précédemment, un des avantages des matériaux organiques par rapport aux matériaux inorganiques est leur simplicité de mise en œuvre, qui permet de réaliser des composants

^c. Référence du PMMA utilisé (sigma aldrich)

^d. Référence des lames de microscopes utilisées

		PMMA		QDs (CdSe)ZnS (CdSe)CdS PbS		PMMA+QDs (CdSe)ZnS (CdSe)CdS PbS	
Substrat	verre silice silicium	Substrat	verre silice silicium	Substrat	verre silice silicium	Substrat	verre silice silicium

Figure 4.2 – Les différents types d'échantillons réalisés.

à un coût raisonnable, sur presque n'importe quel support, et avec des formes et des tailles très variées. Il existe de nombreuses techniques de mise en forme de couches minces, telles que le dépôt à la tournette ("spin-coating"), l'évaporation thermique, l'impression jet d'encre, les procédés roll-to-roll, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), etc... Les dispositifs optoélectroniques organiques actuels utilisent essentiellement les deux premières méthodes.

En effet, les techniques de dépôt en solution permettent d'obtenir des couches homogènes sur de larges surfaces. Comme elles sont simples à mettre en œuvre et permettent de réaliser des couches de bonne qualité, elles sont largement utilisées pour la réalisation de dispositifs simples. Néanmoins, ces techniques sont limitées au dépôt de monocouches, voire de bicouches car le solvant utilisé pour le polymère formant les couches suivantes peut dissoudre les précédentes, empêchant ainsi la formation d'empilements multicouches. Pour obtenir des multicouches, il faut utiliser des méthodes plus complexes telle que l'évaporation thermique sous vide. Dans notre cas nous voulions seulement réaliser une monocouche, nous avons donc choisi de les déposer par spin-coating.

Le spin-coating, parfois appelé enduction centrifuge est une des techniques les plus simples pour déposer une couche de matériau organique d'épaisseur contrôlée. Les couches déposées avec cette technique peuvent avoir des épaisseurs variant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. On représente le processus de dépôt sur la figure 4.3a.

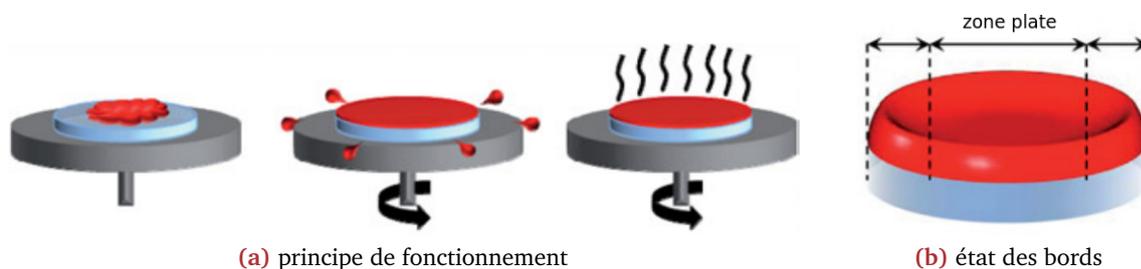


Figure 4.3 – Principe de fonctionnement du dépôt par spin-coating. Les bords sont généralement plus épais du fait de la viscosité de la solution à déposer.

Le principe de la méthode est simple. On prépare premièrement une solution contenant le milieu actif à déposer (un polymère conjugué ou un polymère contenant des nanostructures) dans un solvant organique à la concentration choisie puis on applique cette solution sur le substrat voulu. Ce substrat est fixé sur un support rotatif ("tournette"), qui est relié à une pompe à vide qui maintient l'échantillon en place par aspiration. La mise en rotation du substrat étale la solution sur le substrat sous l'action de la force centrifuge. La couche ainsi déposée est ensuite généralement placée quelques minutes dans une étuve ou sur une plaque chauffante pour évaporer le solvant restant et ainsi obtenir la couche finale.

L'épaisseur de la couche mince ainsi déposée est essentiellement contrôlée par la viscosité de la solution et par la vitesse de rotation du substrat. L'épaisseur finale dépend également du type de solvant, de sa viscosité, du taux d'évaporation et de la concentration du polymère dans le solvant. Par contre, d'autres paramètres expérimentaux (quantité de solution déposée sur le substrat, durée de rotation, choix des rampes d'accélération...) n'ont que peu d'influence [2]. Pour connaître

la concentration, et donc la viscosité et la vitesse de rotation à utiliser pour obtenir une épaisseur choisie, on peut chercher à modéliser le processus. Mais la modélisation théorique du processus de spin-coating est complexe car il faut prendre en compte plusieurs mécanismes physiques en même temps (force centrifuge, force de viscosité, diffusion de la solution, évaporation continue du solvant...). Cette approche est également limitée par la méconnaissance en général des valeurs précises de la viscosité et de la diffusivité des solutions utilisées. Une autre approche est de multiplier les dépôts en variant la concentration de la solution (changement de viscosité) et la vitesse de rotation pour réaliser des courbes d'étalonnage qui permettent de prévoir l'épaisseur déposée. Nous avons donc réalisé de nombreux dépôts en variant les concentrations et les vitesses de rotation afin de pouvoir déposer des couches d'épaisseur 1 micron.

Nous voulions obtenir une épaisseur d'environ un micron afin que la couche soit homogène et qu'il y ait suffisamment de matière pour obtenir un signal assez élevé lors des mesures. Cette épaisseur est constante sur l'ensemble du substrat, sauf sur le contour où des effets de bords conduisent à une augmentation de l'épaisseur (fig. 4.3b), un effet qui est surtout sensible si la solution utilisée est visqueuse, c'est-à-dire pour des couches épaisses (quelques microns).

Les couches réalisées au cours de la thèse sont composées de mélanges des QDs évoqués avec du PMMA. Le mélange se fait en solution dans du chloroforme. Nous avons varié la concentration des deux espèces dans le chloroforme sur plusieurs couches et finalement nous avons choisi de réaliser des solutions de 1 mL contenant 0.9 mg de PMMA et 0.1 mg de QDs. Les solutions sont ensuite placées pendant 15 mn dans un bain à ultrasons afin d'améliorer la dispersion des QDs dans la solution. Après dépôt, le solvant restant est évaporé soit à l'air libre soit dans une étuve où un four à faible température pour ne pas endommager la matrice organique.

Afin d'obtenir des couches les plus planes possibles nous avons également étudié et rectifié l'axe du support rotatif. Nous avons également profité de l'étape d'évaporation du solvant restant en effectuant un recuit à 100°C dans une étuve. Cette température, en dessous de la température de transition vitreuse du PMMA qui est de 105°C sous sa forme atactique [3], permet néanmoins de ramollir la surface pour améliorer sa planéité.

D'autres méthodes existent pour déposer des couches minces de matériaux organiques en partant d'une solution. On peut citer le dépôt par trempage ou "dip-coating", où le substrat est plongé dans la solution à déposer, puis retiré avec une vitesse contrôlée avant d'être séché. Cette méthode ne nécessite qu'un appareillage réduit mais sa répétabilité et sa précision sont moins grandes que pour le dépôt à la tournette. On peut également mettre en œuvre des méthodes de trempage horizontal ("doctor-blade") consistant à déposer la solution sur le substrat, puis à l'étaler en utilisant une lame ou un cylindre. Nous avons également réalisé ce type de dépôts mais nous n'avons pas réussi à obtenir des couches d'épaisseur contrôlée.

4.1.3 Mesures d'épaisseur par profilométrie

Pour mesurer l'épaisseur des couches et également obtenir une indication de l'état de surface nous avons effectué des mesures de profilométrie mécanique et optique.

Le principe de fonctionnement du profilomètre mécanique (fig. 4.4a) est de faire passer un stylet sur la surface de l'échantillon à mesurer afin d'obtenir un profil de hauteur. La pointe du stylet suit le relief de la surface et lit l'altitude lors du balayage de l'échantillon. Les pointes des profilomètres mécaniques sont traditionnellement des pointes fines en diamant. Le bras du stylet oscille autour d'un pivot et l'autre extrémité se déplace entre des bobines qui mesurent des variations d'inductance. Ces variations sont ensuite traduites en variation de hauteur.

Les avantages de cette technique sont une grande dynamique de mesure et la possibilité d'étudier

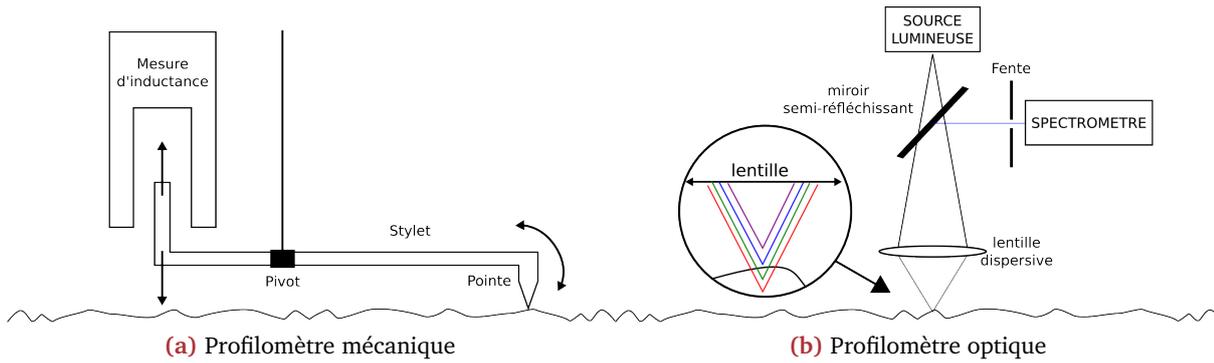


Figure 4.4 – Principe de fonctionnement des deux types de profilomètres utilisés pour déterminer l'épaisseur des couches.

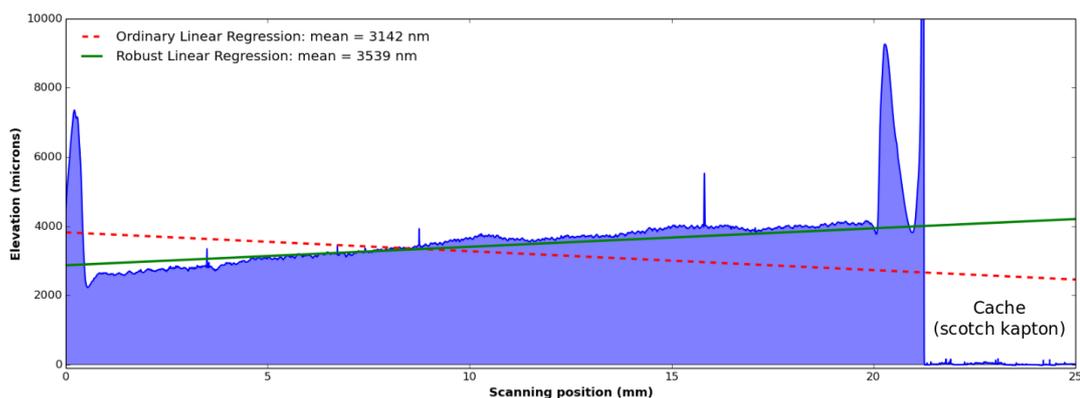
quasiment tous les types de forme, et ce, même pour de très grandes rugosités. On note toutefois que la résolution est limitée quand la pente est trop forte. La principale limite provient de la lenteur de la vitesse de balayage qui est de l'ordre du millimètre par seconde. Ainsi le temps de mesure devient important si plusieurs lignes sont mesurées. Cela limite l'intérêt de la méthode pour des mesures bidimensionnelles des surfaces. De plus il y a un risque de rayure pour des surfaces ductiles car la pointe peut pénétrer dans l'échantillon et rayer la surface des couches plastiques. Cette méthode est donc adaptée à la détermination de l'épaisseur des couches par mesure de différence de hauteur de marches préalablement formées sur l'échantillon. Mais l'étude morphologique de l'état de surface de la couche n'est pas efficace. C'est pour ces raisons que ce type de mesures est remplacé et complété par des mesures sans contact.

Nous avons également utilisé une méthode de mesure de profilométrie optique sans contact. Le principe de la profilométrie optique est représenté sur la figure 4.4b. La profilométrie optique se trouve généralement sous deux formes, soit en utilisant des effets interférentiels, soit en utilisant le principe de l'aberration chromatique. Le profilomètre optique utilisé est un profilomètre confocal utilisant l'aberration chromatique.

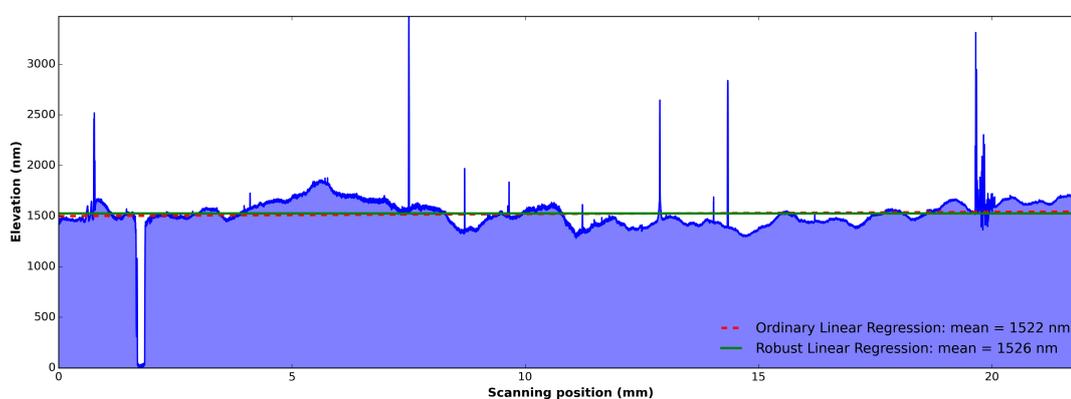
On présente tout d'abord un résultat de mesure de profilométrie mécanique qui permet de rendre compte des différents aspects considérés ainsi que l'amélioration apportée par la rectification de la planéité du spin-coateur.

On représente deux résultats de mesures de profilométrie mécanique sur la figure 4.5. L'exemple utilisé est celui de couches de PMMA déposées sur des lames de microscope. Les deux profils sont mesurés au milieu de la largeur de la lame, sur toute sa longueur. La figure 4.5a présente une des façon de réaliser une marche pour évaluer la différence de hauteur. Pour ce cas précis nous avons recouvert un bord avec du scotch kapton avant le dépôt. On observe que les bords de la couche sont ourlés par un relèvement de 4 mm. Cela est dû à l'état de surface du rebord qui provoque une accumulation de matière lors du dépôt. On observe également que la couche n'est pas plane. Après avoir rectifié la verticalité de l'axe du spin-coateur, la planéité est retrouvée comme on peut l'observer sur la figure 4.5b. La figure 4.5b représente aussi une autre manière d'obtention de la marche : la création d'une différence de hauteur par rayure de la couche plastique.

La profilométrie confocale utilise le principe de l'aberration chromatique. Le montage est représenté schématiquement sur la figure 4.4b. En envoyant une lumière blanche au travers d'une lentille dispersive sur une surface il est possible d'utiliser l'aberration chromatique pour discriminer les différentes fréquences. La variation d'indice de la lentille varie la distance focale pour chacune des longueurs d'onde. Ainsi seule une longueur d'onde correspondra à la distance focale sur la surface, les autres longueurs d'ondes seront hors-focus. Chaque longueur d'onde corres-



(a) Profil de la surface d'une couche de PMMA déposée sur une lame de microscope dont une partie était préalablement cachée par du scotch kapton.



(b) Profil de la surface d'une couche de PMMA déposée sur une lame de microscope rayée à l'aide d'un cure-dent.

Figure 4.5 – Amélioration de la planéité du spin-coateur.

pond donc à une hauteur différente de l'axe optique. Le faisceau incident est réfléchi et une partie est ensuite renvoyée sur une fente placée devant un spectromètre. Le spectromètre permet de retrouver quelle longueur d'onde est focalisée, on peut donc attribuer une distance spécifique à chaque point de mesure.

Cette technique permet d'obtenir très rapidement un profil bidimensionnelle sur des échantillons de surface pouvant être de plusieurs cm^2 avec une résolution latérale de l'ordre du micron et une résolution verticale de l'ordre du nanomètre. Les avantages de cette méthode sont la précision car il n'y a pas de traitement algorithmique à utiliser, la possibilité de mesurer rapidement de grandes surfaces, pas d'interaction avec l'échantillon (sans-contact). Les deux premiers points rendent cette technique spécialement attractive pour des surfaces de géométries complexes (notamment celles présentant une forte rugosité aléatoire) et permettent de mesurer l'état de surface de nombreux matériaux notamment d'échantillons biologiques mous. L'utilisation de la sonde optique nécessite que la surface de l'échantillon analysé ait un pouvoir réfléchissant suffisant. Les principaux inconvénients sont une limitation dans la dynamique de mesure et l'impossibilité de résoudre certaines tailles et topologies (sphère très convexe ou asphérique) car il faut pouvoir collecter la réflexion.

On présente un exemple de profilométrie optique sur les figures 4.6 et 4.7. Ces deux images présentent les deux façons d'évaluer l'épaisseur de la couche. La première manière représentée sur la figure 4.6 est d'approximer la mesure par la surface de géométrie recherchée (ici une couche plane rayée). Cette approche permet également de corriger des éventuels problèmes de

distorsions des mesures. On peut s'en servir pour corriger l'inclinaison notamment.

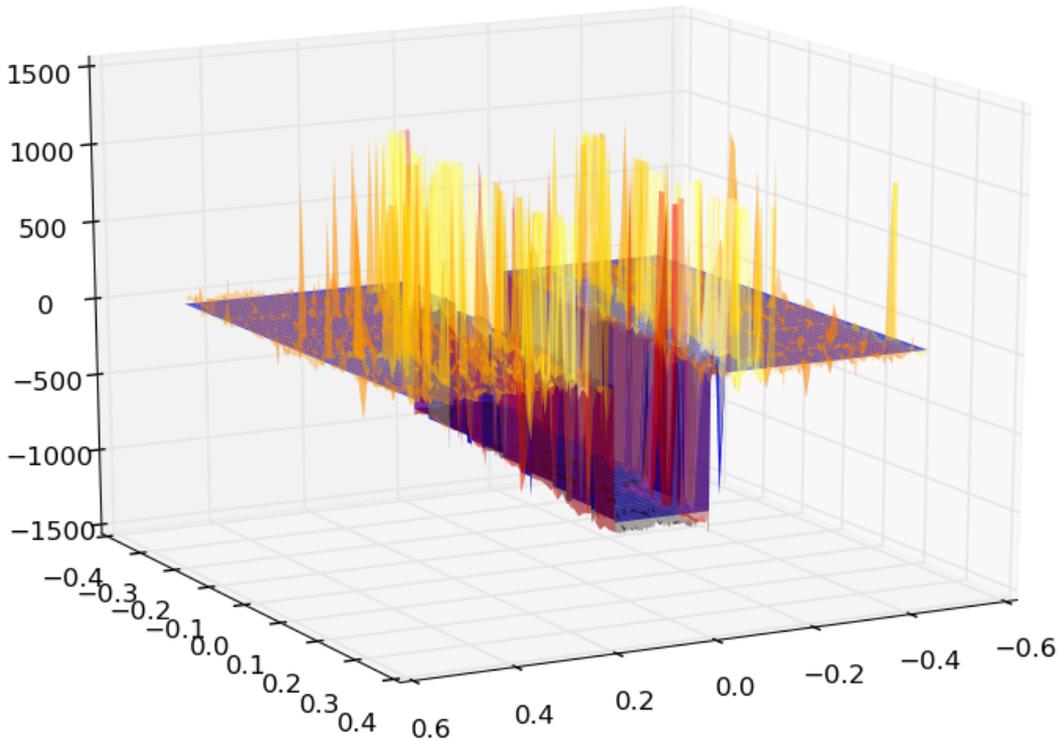


Figure 4.6 – Reconstruction de la géométrie optimale de la marche pour déterminer l'épaisseur de la couche et rectifier les éventuelles erreurs d'inclinaison des mesures.

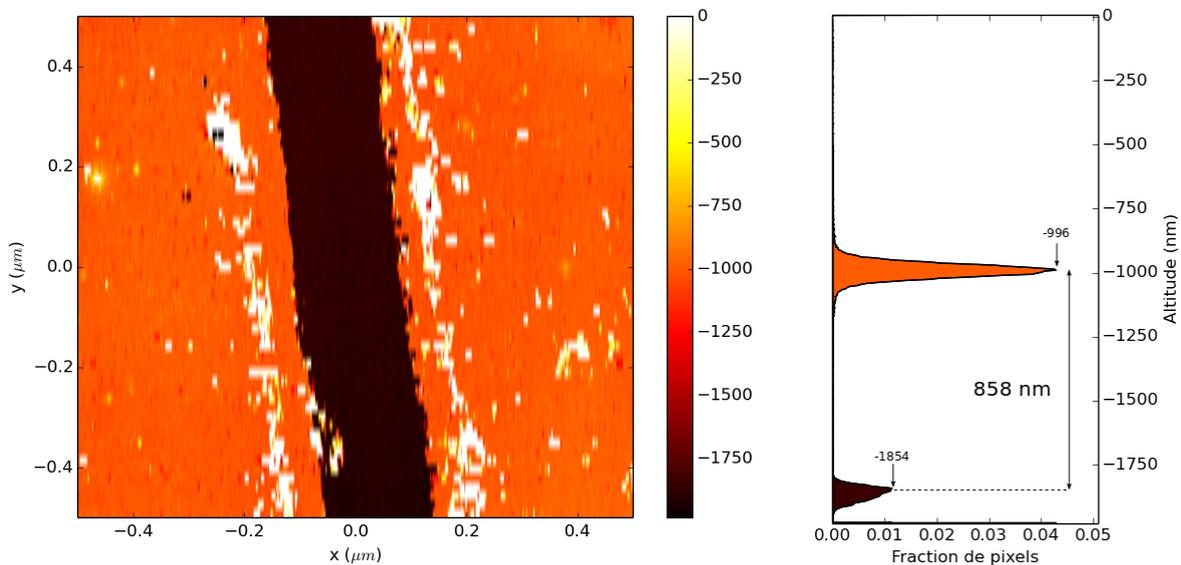


Figure 4.7 – Détermination de l'épaisseur de la couche par traitement d'histogramme.

La deuxième façon de mesurer l'épaisseur par détermination de la hauteur de marche avec des mesures de profilométrie optique est le traitement d'image et l'étude d'histogrammes d'altitude (fig. 4.7). Pour ce cas, on représente la hauteur de chaque point de la mesure sur un histogramme qui va comporter deux pics principaux correspondants à l'altitude de la surface et au fond de la rayure. La largeur des pics va correspondre à la dispersion en altitude de chacune des structures

(i.e. la rugosité), la position des maximums va donner l'altitude moyenne. La différence entre les pics représente donc l'épaisseur de la couche.

4.1.4 Réflexion, transmission et absorption par spectrophotométrie

On mesure l'absorption par spectrophotométrie. Comme expliqué précédemment, l'absorption du rayonnement par les électrons à des énergies correspondantes à la somme des transitions électroniques dépend du nombre d'électrons disponibles et de leurs interactions. Plus il y a de niveaux électroniques et plus le spectre d'absorption est complexe à interpréter. L'augmentation du nombre d'électrons et l'épaisseur traversée vont augmenter l'absorption et donc diminuer la transmission de la lumière par le milieu. Ce dernier point se traduit par une loi simple : la loi de Beer- Lambert (fig. 4.8a). Cette loi permet de retrouver la concentration d'un composé en solution en traçant une droite d'étalonnage. Des effets de lumière parasite apparaissent pour des concentrations élevées. La droite d'étalonnage devient donc une courbe dont la courbure a une signification physique. Dans notre cas on considère que le PMMA est une solution solide et que les QDs sont les composés de concentration c avec un coefficient d'extinction molaire ϵ .

Cette approche simple permet de rendre compte de la configuration à obtenir pour mesurer l'absorption à partir de la transmission ou la réflexion d'un rayon d'une certaine intensité par l'échantillon. La spectrophotométrie n'est possible que pour des configurations simples qui présentent pas ou peu d'effets de lumière parasite, de diffusion, d'interférences, etc. ce qui rend difficile l'étude d'échantillons complexes ou mélangeant un grand nombre de matériaux. Néanmoins les analyses spectroscopiques sont les méthodes les plus répandues d'identification des composés.

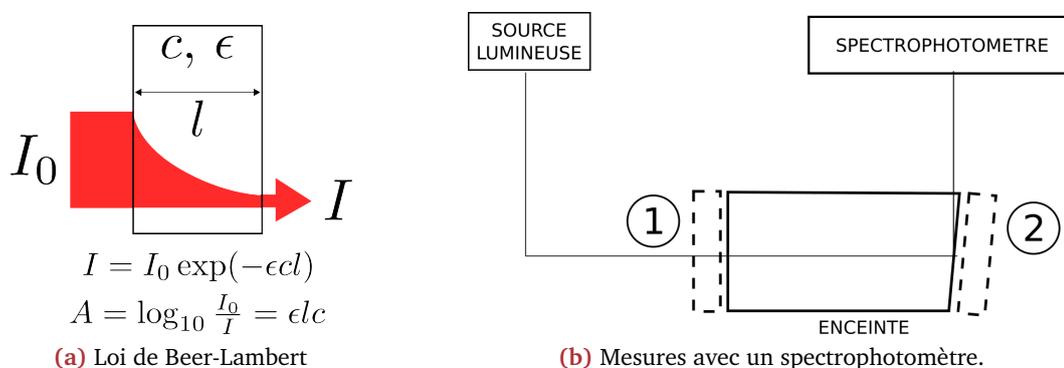


Figure 4.8 – Représentation schématique de la loi d'absorption de Beer-Lambert et du placement des échantillons lors d'une mesure avec un spectrophotomètre.

Nous avons réalisé des mesures avec trois types de méthodes, une sphère intégrante, un spectrophotomètre d'absorption et un spectrophotomètre en réflexion/transmission. Les principes de mesure de ces méthodes de spectrophotométrie sont semblables. Elles reposent sur le principe de Beer- Lambert et l'on reporte schématiquement la mesure sur la figure 4.8b. On commence par mesurer l'intensité mesurée sans échantillon I_0 . Puis on éclaire l'échantillon et l'on mesure l'intensité I récoltée par un spectrophotomètre. On peut mesurer l'intensité transmise ou réfléchiée en positionnant l'échantillon en position 1 et 2 respectivement. Un autre type de spectrophotomètre mesure directement l'absorption pour une intensité lumineuse incidente donnée (dans ce cas l'échantillon est en position 1). On mesure alors l'atténuation de la lumière à la traversée de l'échantillon qui est due à la fois à la transmission et l'absorption. Pour pouvoir réfléchir la lumière sur l'échantillon il faut que celui-ci soit positionné avec un petit angle par rapport à la normale, cet angle est de 8° sur notre appareil. A part le spectrophotomètre d'absorption

qui mesure l'absorption directement, les autres méthodes déterminent l'absorption depuis des mesures de réflexion et de transmission ($A = 1 - R - T$). La figure 4.9 reporte les spectres de réflexion, transmission et absorption (RTA) pour une lame de microscope nue et une couche de PMMA déposée sur un substrat de silice.

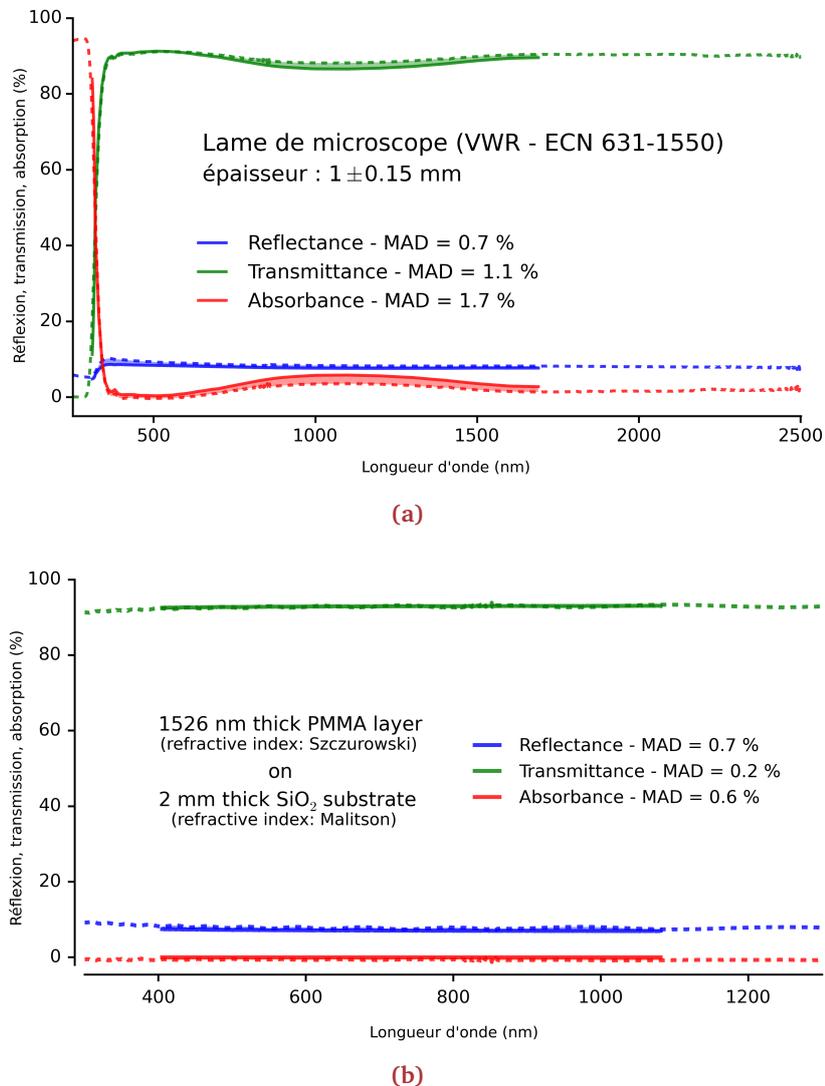


Figure 4.9 – Comparaison entre les spectres de réflexion, transmission et absorption (RTA) mesurés (pointillés) et modélisés avec la méthode de la matrice de transfert (TMM) (traits pleins).

On utilise une méthode optique appelée méthode de la matrice de transfert pour modéliser la réflexion, la transmission et l'absorption des hétérostructures (cf. annexe A). Nous tenons compte de la perte de la cohérence à la traversée du substrat au travers d'une correction sur la phase en moyennant le calcul de plusieurs angles de réfraction déphasés. On observe un très bon accord entre les spectres mesurés et les calculs TMM (faible déviation moyenne MAD) pour les couches minces mais cette technique ne peut pas s'appliquer à des couches contenant des QDs car elle nécessite de connaître les indices de réfraction. Pour le substrat et le PMMA, nous utilisons les indices de refractiveindex.info^e dans nos calculs. Ces indices sont donnés sur une plage spectrale limitée. Nous avons choisi de ne pas extrapoler les valeurs lors des calculs comme on peut l'observer sur la figure 4.9.

On présente sur la figure 4.10 les résultats d'absorption obtenus avec différents appareillages pour

e. Base de données de RefractiveIndex.Info

une couche composée de QDs (CdSe)CdS seuls et une couche hybride PMMA/QDs (CdSe)CdS déposées sur des lames de microscope. Le PMMA a un gap de bande d'environ 8.6 eV [4] ce qui indique qu'il ne devrait commencer à absorber que pour des longueurs d'onde inférieures à 150 nm. La matrice ne devrait pas absorber dans le domaine de longueurs d'onde du visible (400-800 nm) qui nous intéresse pour observer les transitions optiques. Il faut également vérifier que la présence de la matrice n'affecte pas l'absorption des QDs.

Nous avons commencé à effectuer des mesures d'absorption avec la sphère intégrante (fig. 4.10a) mais ces mesures sont trop bruitées (2%) pour pouvoir étudier les transitions en extrayant précisément leurs positions. On peut néanmoins trouver la position du le premier pic excitonique et les résultats sont exploitables après filtrage. Pour filtrer le signal sans perdre d'information on utilise un filtre de Kaiser [5]. Le filtre de Kaiser est une fonction de fenêtrage qui a la forme d'une gaussienne (fonction de Bessel du premier ordre). Le signal est filtré par convolution avec la fenêtre. On peut ajuster la largeur de la fenêtre, une fenêtre étroite moyennera moins fortement le signal qu'une plus large. Néanmoins il est difficile de faire ainsi une analyse quantitative sur les transitions électroniques.

Nous avons donc cherché à améliorer les mesures et nous avons réalisé des mesures sur un spectrophotomètre d'absorption au laboratoire MADIREL. Nous avons utilisé les mêmes échantillons que ceux mesurés avec la sphère intégrante (fig. 4.10b). Les spectres d'absorption des échantillons de (CdSe)ZnS présentés dans ce chapitre sont obtenus avec cet appareillage. On obtient ainsi des spectres mieux résolus. On observe notamment plusieurs pics excitoniques. On remarque que l'absorption de l'échantillon avec du PMMA est plus élevée que celle sans PMMA. Ceci peut s'expliquer par le fait que la couche de PMMA contient plus de QDs que la couche sans PMMA. La présence d'absorption pour les longueurs d'onde supérieures à celle du premier pic excitonique est attribuable au verre de la lame de microscope. Ces mesures suffisent à l'étude de l'absorption des nanopshères mais la connaissance des spectres de réflexion et de transmission permet de plus de conduire des études relatives aux mesures ellipsométriques et aux modèles photovoltaïques.

Notre équipe a ensuite acquis un spectrophotomètre de la marque Perkin-Elmer qui fonctionne du proche ultra-violet au proche infrarouge (fig. 4.10c). Cet appareil, de même que la sphère intégrante, permet de réaliser des mesures en réflexion et en transmission. Bien que ces mesures aient été faites plusieurs mois plus tard, on retrouve avec cet appareil, les pics excitoniques mis en évidence par les mesures avec le spectrophotomètre d'absorption. Cela montre que les propriétés optiques de ces échantillons sont stables dans le temps. Pour limiter l'absorption parasite du verre et améliorer encore le signal on a utilisé des substrats en silice. On remarque que l'absorption devant le pic excitonique est plate mais qu'elle est de l'ordre de 1%. Cela provient des écarts de réglage entre les deux mesures, en transmission et en réflexion. L'absorption du PMMA est également supérieure car le fait de déterminer l'absorption depuis les autres mesures prend en compte les effets de diffusion dus à la rugosité de la couche.

4.1.5 Photoluminescence à température ambiante

Les mesures de photoluminescence permettent d'obtenir des renseignements sur les propriétés des matériaux (l'énergie de bande interdite, la composition des matériaux dans des alliages), les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs, et les impuretés qui présentent des transitions internes. Le principe de la photoluminescence est simple, on excite les électrons de la bande de valence avec des photons d'énergie supérieure au gap de bande du matériau. On peut distinguer trois types d'excitation selon la proportion d'énergie au dessus du gap : résonnante, quasi-résonnante et non- résonnante. L'excitation résonnante est la technique la plus difficile à analyser car il est difficile de discriminer la contribution provenant de l'excitation

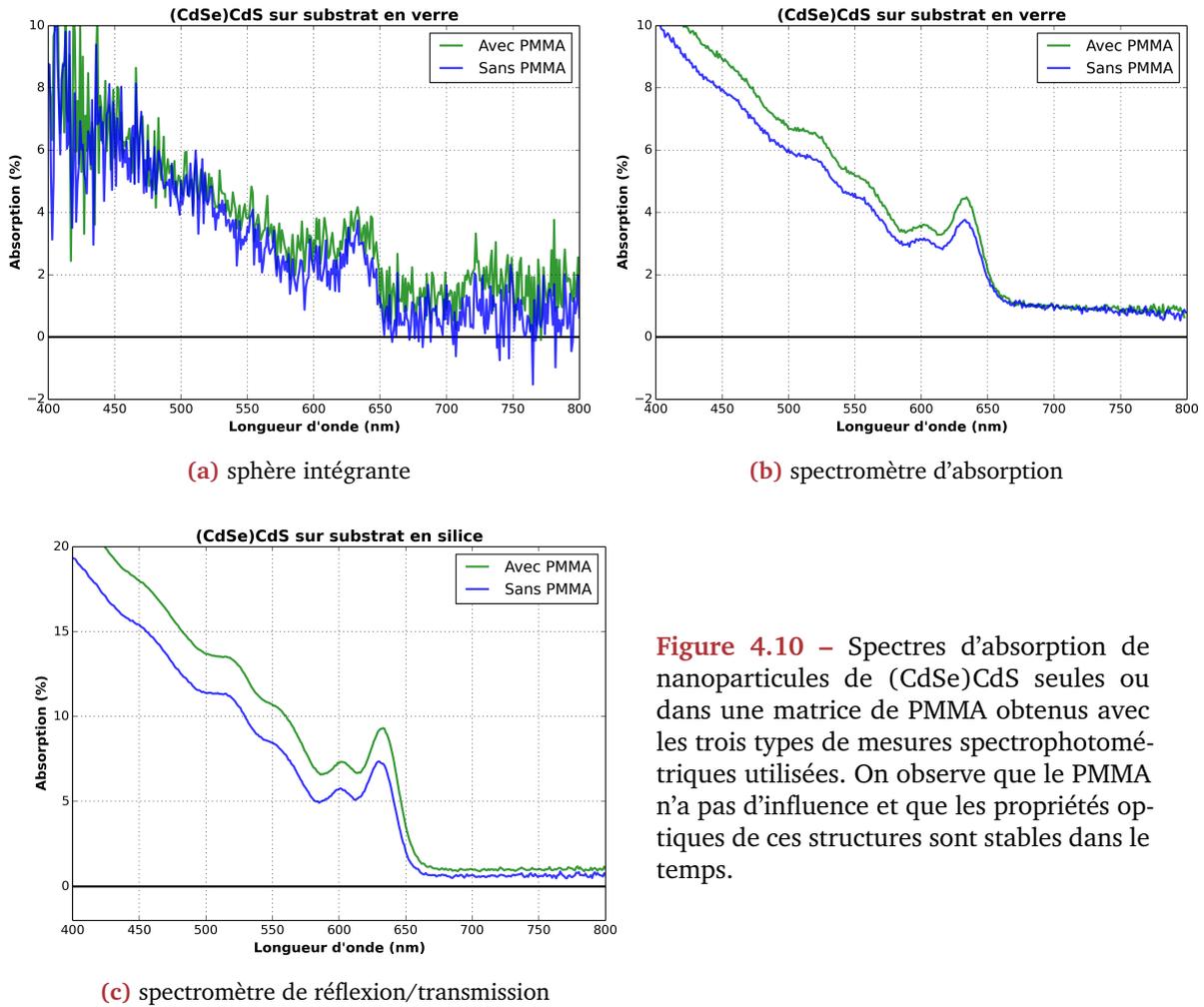


Figure 4.10 – Spectres d'absorption de nanoparticules de (CdSe)CdS seules ou dans une matrice de PMMA obtenus avec les trois types de mesures spectrophotométriques utilisées. On observe que le PMMA n'a pas d'influence et que les propriétés optiques de ces structures sont stables dans le temps.

de la diffusion par la rugosité de la surface. Les excitations quasi-résonnante et résonnante sont les plus utilisées car on peut alors différencier l'énergie d'excitation, de l'énergie de recombinaison (en utilisant un filtre optique par exemple).

Après excitation, les électrons et leurs trous se relaxent vers les bords de bandes avant de se recombiner radiativement. Le temps passé entre l'excitation et la recombinaison τ_{rad} varie selon les matériaux. La photoluminescence résolue en temps permet donc d'obtenir des informations sur la durée de vie des porteurs et donc sur le transport des charges. On peut obtenir des informations sur la structure électronique interne en refroidissant l'échantillon pour discrétiser la structure fine ce qui affine la forme du pic PL.

La différence d'énergie entre le premier pic d'absorption et le pic PL, représente l'énergie de liaison de l'exciton. Il peut également être vu comme un déplacement de Stokes [6] qui représente la perte d'énergie de l'électron lors de la relaxation sous la forme d'un couplage avec un polariton. Le fait d'avoir une longueur d'onde d'émission différente de l'absorption permet d'utiliser la photoluminescence pour faire de la conversion de fréquence. Pour des applications photovoltaïques, on peut ainsi réaliser des couches de QDs à appliquer sur les cellules pour absorber dans le proche-UV et réémettre dans le bleu (down-conversion), qui sera

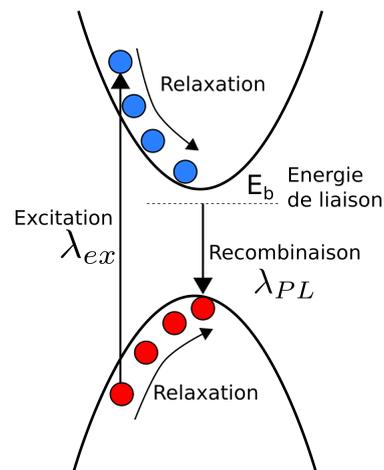


Figure 4.11 – Principe de la mesure de photoluminescence

absorbé dans la cellule [1].

Pour illustrer les mesures de photoluminescence et la détermination de l'énergie de liaison de l'exciton, nous utilisons les échantillons de (CdSe)ZnS (fig. 4.12). La présence de la coquille est importante pour les propriétés d'émission. En effet l'oxydation de la surface des nanosphères à l'air induit un déplacement vers les longueurs d'onde plus énergétiques. De plus la surface se passive et l'on observe une disparition de la photoluminescence [7]. C'est pour cette raison que les QDs sont généralement synthétisés sous atmosphère inerte (nitrogénée par exemple). La matrice de PMMA protège et encapsule mais l'ajout d'une coquille de ZnS élimine de plus les liaisons pendantes sur la surface des QDs, ce qui réduit les recombinaisons non-radiatives et augmente le taux de photoluminescence [8].

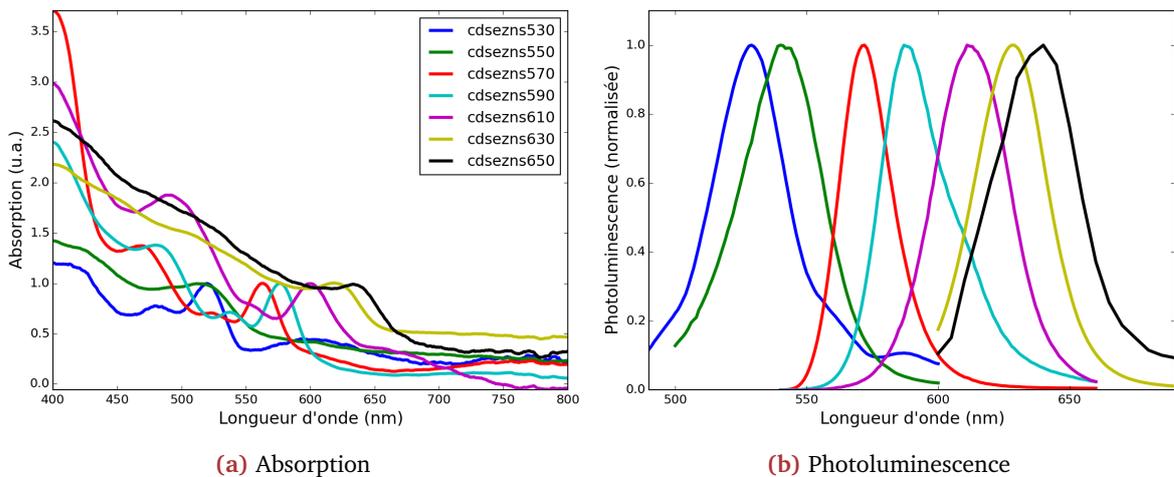


Figure 4.12 – Spectre d'absorption (a) et de photoluminescence (b) pour les nanosphères (CdSe)ZnS de différentes tailles dans une matrice PMMA sur un substrat de verre.

On observe sur la figure 4.12b que certains pics de photoluminescence sont asymétriques. Une émission plus fine sur la partie gauche des pics à 570 et 590 nm peut s'expliquer par la réabsorption de la photoluminescence [9]. Cet effet est marqué par un recouvrement des spectres élevé. Pour des applications en conversion de fréquence, on peut utiliser des déplacements quasi-stokes pour éloigner l'énergie d'émission du bord de l'absorption. A l'inverse, une émission plus large sur la partie gauche du spectre, comme observée sur le pic à 650 nm peut s'expliquer par un couplage entre QDs de tailles différentes, avec un transfert de l'énergie des petites boîtes vers de plus grandes [10].

4.2 Confrontation des résultats expérimentaux avec les modèles numériques

Dans cette section, on utilise les modèles numériques présentés dans le chapitre 2 et étudiés dans le chapitre 3 afin d'apporter des précisions sur certains aspects des mesures expérimentales. On compare les épaisseurs des coquilles fournies par Plasmachem à celles déterminées par la comparaison entre les mesures de la position des premiers pics excitoniques et les résultats des calculs. On analyse ensuite les positions des pics d'absorption et de photoluminescence des différents échantillons afin d'affiner l'estimation de la taille de chaque nanostructure. On compare enfin nos spectres d'absorption simulés avec les spectres expérimentaux avant d'aborder certains points sur la permittivité effective des structures confinées.

4.2.1 Estimation des tailles et de l'épaisseur des coquilles

Les boîtes quantiques (coeur)coquille sont très utilisées pour des applications biologiques. En effet les coques protègent la fluorescence des QDs et elles peuvent de plus être fonctionnalisées ce qui en fait des marqueurs de choix pour marquer et suivre des molécules biologiques. Dans les applications optoélectroniques, le fait d'encapsuler les QDs par une coquille peut limiter les attaques chimiques de l'environnement telles que l'oxydation mais réduit le transport des charges.

La figure 4.13 présente les modélisations des conséquences sur le premier pic excitonique de l'ajout d'une coquille de sulfure de zinc (ZnS) sur des QDs de séléniure de cadmium (CdSe) de différentes tailles. Comme on pouvait s'y attendre, l'augmentation de l'épaisseur de la coquille accroît la dimension totale de la particule et donc diminue l'effet de confinement. On observe alors que les niveaux d'énergie des boîtes quantiques sont moins élevés. PlasmaChem estime l'épaisseur de ces coquilles entre 0.5 nm et 0.7 nm. Nous constatons que selon nos calculs, la majeure partie des QDs ont une épaisseur de coquille entre 0.5 nm et 0.6 nm, à l'exception de l'échantillon 550PL qui semble avoir une épaisseur de coquille de 0.4 nm. Cet effet pourrait également être dû au fait que la taille moyenne de des QDs de ces échantillons est plus petite que prévue.

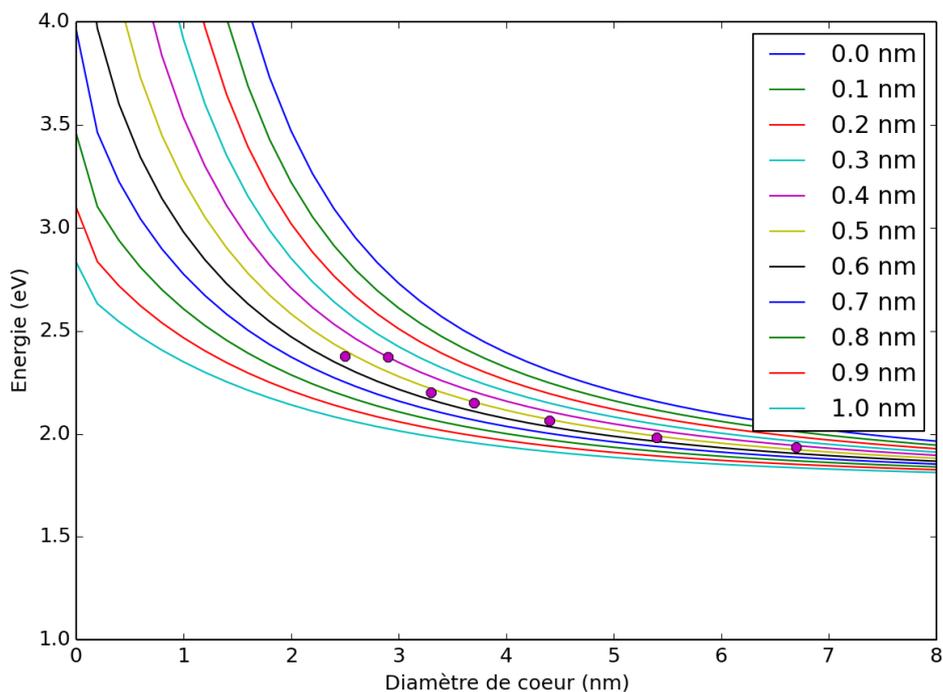


Figure 4.13 – Comparaison entre les valeurs de la position du premier pic excitonique des spectres d'absorption de nanosphères (coeur)coquille (CdSe)ZnS et nos calculs numériques pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de la coquille.

Nous avons donc une première information supplémentaire sur les échantillons que nous retrouvons grâce à l'analyse des propriétés optiques. Cela permet de plus de conforter la validité de nos calculs. Il reste ensuite à valider les positions des autres niveaux électroniques, on présente donc la méthode de détermination des positions des transitions.

4.2.2 Position des pics d'absorption et de photoluminescence

Pour extraire la position des pics correspondant aux énergies des transitions électroniques pour les comparer à nos calculs on utilise la méthode de la dérivée première. Cette dérivée ainsi que les positions des pics d'absorption et de photoluminescence pour le (CdSe)CdS sont représentées sur la figure 4.14. Les spectres d'absorption mesurés avec ces QDs présentent des caractéristiques excitoniques visibles. La position de ces pics sur la dérivée première est difficile à évaluer car c'est la position à mi pente des pentes décroissantes. Néanmoins on observe que l'on peut déterminer précisément la position des premières transitions. On reporte également la largeur associée à chacune des pentes. Cette quantité est liée à la force de l'oscillateur de la transition et à la dispersion de taille. Nous utilisons la même méthode pour extraire précisément la position du maximum sur le pic de photoluminescence mesuré à température ambiante.

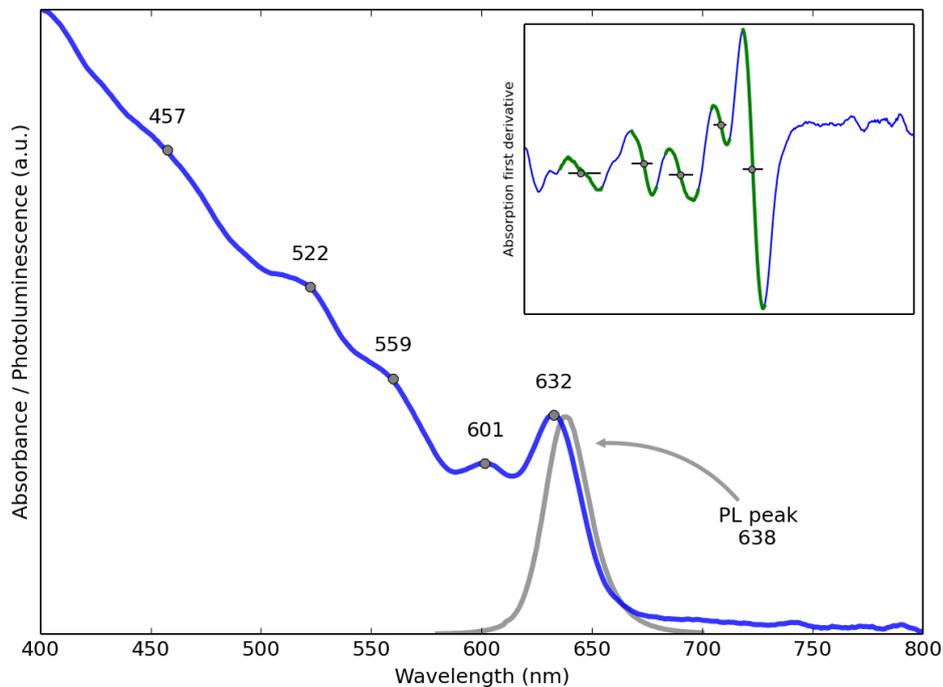


Figure 4.14 – Spectre d'absorption (en bleu) et de photoluminescence (gris) pour les nanosphères (CdSe)CdS dans une matrice PMMA. On retrouve la position des pics avec la méthode de la dérivée première (points).

On peut ensuite comparer avec les résultats de nos calculs afin de mener des études de taille sur les échantillons expérimentaux (fig. 4.15). Ce graphique présente toutes les transitions possibles entre les quatre premiers niveaux des bandes de valence et de conduction. Les transitions interdites par les règles de transition (entre niveaux de parités différentes) sont reportées en traits plus légers. On observe, comme abordé dans la fin du chapitre précédent, qu'il est difficile de déterminer avec certitude quels sont les niveaux électroniques des transitions. On remarque également des croisements entre transitions qui ne devraient pas exister. Cela vient du fait que notre méthode ne considère qu'une bande et un seul niveau à la fois, ce qui interdit les couplages entre niveaux qui induisent des phénomènes anti-croisement [11].

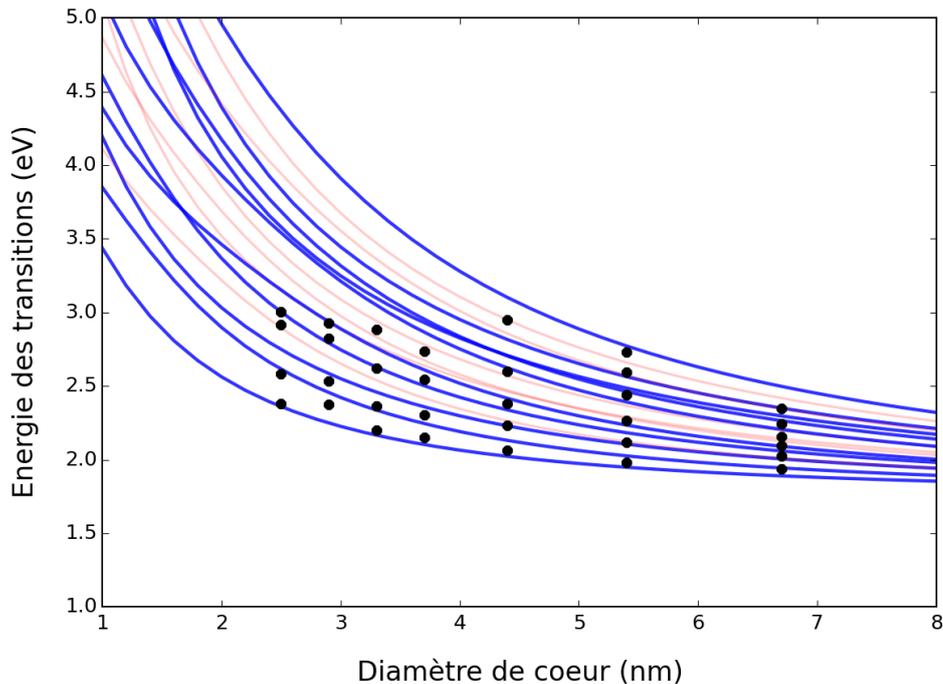


Figure 4.15 – Comparaison de nos calculs des transitions des quatre premiers niveaux des bandes de valence et de conduction avec les positions des pics extraites expérimentalement pour les structures (coeur)coquille de (CdSe)ZnS (points).

4.2.3 Considérations sur l'absorption des nanosphères

La méthode de la matrice de transfert est couramment utilisée pour évaluer la réflexion, la transmission et l'absorption de structures optiques. Pour modéliser l'absorption de nanosphères diélectriques ou métalliques, la théorie de Mie est la plus utilisée [12]. La théorie de Mie est une solution particulière de la résolution des équations de Maxwell qui a l'avantage de prendre en compte les phénomènes d'absorption, de diffusion et de réfraction de la lumière pour des structures de géométries simples. Le principal inconvénient de ces deux types de calcul est qu'ils nécessitent de connaître la dépendance en longueur d'onde de la permittivité effective. La méthode de calcul présentée dans cette thèse a cet avantage de ne nécessiter que la valeur de la permittivité diélectrique statique du matériau.

La figure 4.16 représente le calcul de l'absorption des échantillons de (CdSe)CdS que l'on compare à l'expérience. Pour calculer les propriétés électroniques qui permettent d'évaluer les propriétés optiques, il nous faut évaluer l'épaisseur de la coquille qui est inconnue. Une approche variationnelle comme celle utilisée pour les échantillons de (CdSe)ZnS n'est pas pratique. On peut utiliser un autre effet, directement sur l'absorption pour estimer la taille de la coquille. Nous nous sommes inspirés des observations de van Embden et al. [13] qui ont mis en évidence l'accroissement d'absorption aux hautes énergies (basses longueurs d'onde) lors de la croissance de coquilles de CdS sur des boîtes quantiques de CdSe. Cet accroissement est dû à l'augmentation de la taille de la nanoparticule qui réduit les effets de confinement ce qui augmente le nombre de niveaux électroniques accessibles d'une part. Et d'autre part cela augmente la quantité de matière et donc le nombre d'électrons de la structure. On observe sur la figure 4.16 que la coquille serait d'environ 0.3 nm.

Nous observons une bonne adéquation entre l'absorption simulée et la mesure. Néanmoins les caractéristiques excitoniques ne sont pas représentatives. On reporte les spectres évalués

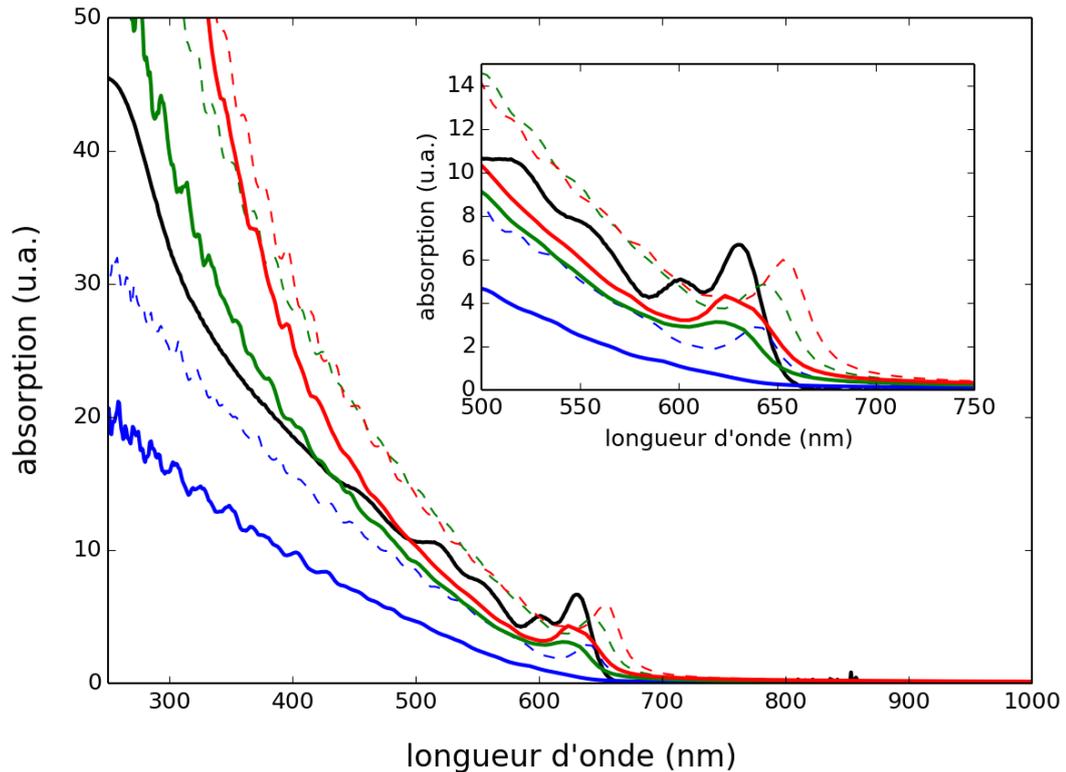


Figure 4.16 – Modélisation du spectre d'absorption de nanoparticules (coeur)coquille (CdSe)CdS dans une matrice PMMA sur un substrat SiO_2 en sommant les contribution de toutes les tailles déterminées par le traitement d'images TEM (pointillés) et en convoluant par la distribution normale correspondante (traits pleins). On représente le résultats du calcul pour des épaisseurs de coquille de 0, 0.3 et 0.6 nm en bleu, vert et rouge respectivement.

selon deux distributions de tailles différentes. Nous avons évalués les tailles depuis des images TEM comme étant de 5.6 ± 0.7 nm. Les transitions n'ont pas le même ordre de grandeur des forces d'oscillateurs suivant les énergies. Cet effet est mis en valeur par le calcul de l'absorption sans coquille ou l'on observe la disparition du premier pic excitonique lors de la convolution par la distribution gaussienne. De manière générale, on note sur les calculs que la largeur des transitions, ici empiriquement fixée à 7 meV pour chaque pic, ne convient pas. Cette quantité a une grande influence sur la forme du spectre. On note que cette valeur est trop élevée pour les premiers pics excitoniques qui sont alors trop larges, et trop faibles pour les transitions suivantes ce qui rend cette partie du spectre pas assez lisse. Il faut donc trouver une nouvelle manière de déterminer la largeur des pics des transitions.

Il faut donc évaluer de manière précise la forme de l'absorption de chacune des transitions. On essaie donc de modéliser chacune des transitions selon une manière simple permettant de remonter aux propriétés diélectriques. On approxime le spectre expérimental par une somme de gaussiennes. On utilise une méthode proche de celle proposée par Klimov [14] qui permet de retrouver les forces des oscillateurs associées aux transitions [15].

$$(4.1) \quad \alpha(E) = \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{2\sqrt{2\pi}dR(E_i - E_g)} \exp\left(-\frac{(E - E_g)^2}{8dR^2(E_i - E_g)^2}\right)$$

a_i - surface de la gaussienne propre à la transition i [m^2]
 E_i - énergie de la transition i [eV]
 dR - déviation standard relative du rayon de la nanoparticule [m]

On peut ainsi retrouver les propriétés des transitions à partir d'un spectre expérimental par optimisation avec la méthode des moindres carrés. C'est ce qu'on fait les auteurs de [15]. Ils laissent a_i et dR comme des variables libres mais ils contraignent $E_i \pm 0.05$ eV de la valeur extraite des minimums de la dérivée seconde et des maximums de la dérivée d'ordre 4 du spectre d'absorption. Les surfaces des gaussiennes sont alors reliées à la force des oscillateurs associés aux transitions par :

$$(4.2) \quad f_i = \frac{4m^* \epsilon_0 c}{q^2 h} \frac{4\pi R^3}{3} a_i$$

m^* - masse effective associée à la transition [m_0]
 R - rayon de la nanoparticule [m]
 a_i - surface de la gaussienne propre à la transition i [m^2]

Le point de départ de la procédure d'extraction des pics est l'évaluation des minimums des dérivés seconde et quatrième. Cela permet de déterminer la position des transitions. On observe sur la figure 4.17 que les dérivées sont très bruitées. Nous utilisons le filtre de Kaiser pour lisser les courbes. On observe néanmoins que le bruit empêche d'extraire la position des transitions (figure du bas) à partir de la dérivée quatrième. Les positions extraites à partir de la dérivée seconde sont valables pour les 7 premières transitions puis le rapport signal sur bruit devient trop faible et l'extraction des pics n'est plus valide. Cette méthode reste néanmoins intéressante pour extraire les propriétés des transitions électroniques depuis un spectre d'absorption expérimental.

Les spectres simulés dans cette section le sont avec la première méthode de calcul de l'absorption, ils ne tiennent pas compte des effets de dépolarisation ni des couplages électrostatiques. Il reste également à mener des études sur l'effet des changements de la permittivité diélectrique sur les propriétés optiques, notamment en s'appuyant à la fois sur l'absorption et sur des mesures ellipsométriques.

Conclusion

Nous avons mené de nombreuses études expérimentales sur différents types d'échantillons de couches minces de PMMA incorporant des nanosphères de différente nature. Ces études se sont focalisées sur l'évaluation des propriétés optiques. Nous avons réalisé de nombreuses mesures afin de prendre en main les différents appareils. La méthode de réalisation des couches minces choisie est le dépôt par spin-coating. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées sont la profilométrie, la spectrophotométrie et la photoluminescence. Nous nous sommes rendu compte que la concentration en nanostructures devait être élevée afin d'avoir un signal observable dans chaque type de mesure. Nous projetons de continuer ces études par de l'imagerie AFM et l'étude des effets de confinement sur la permittivité diélectrique et donc l'indice de réfraction complexe de ces structures qui sont encore mal connus.

La détermination de l'indice effectif des nanoparticules est un sujet difficile car les mélanges des différents phénomènes physiques (morphologiques, optiques, électroniques,...) des différents matériaux en présence rend difficile la détermination expérimentale exclusive des propriétés intrinsèques des nanosphères. Il est aussi complexe d'assembler les différentes approches nu-

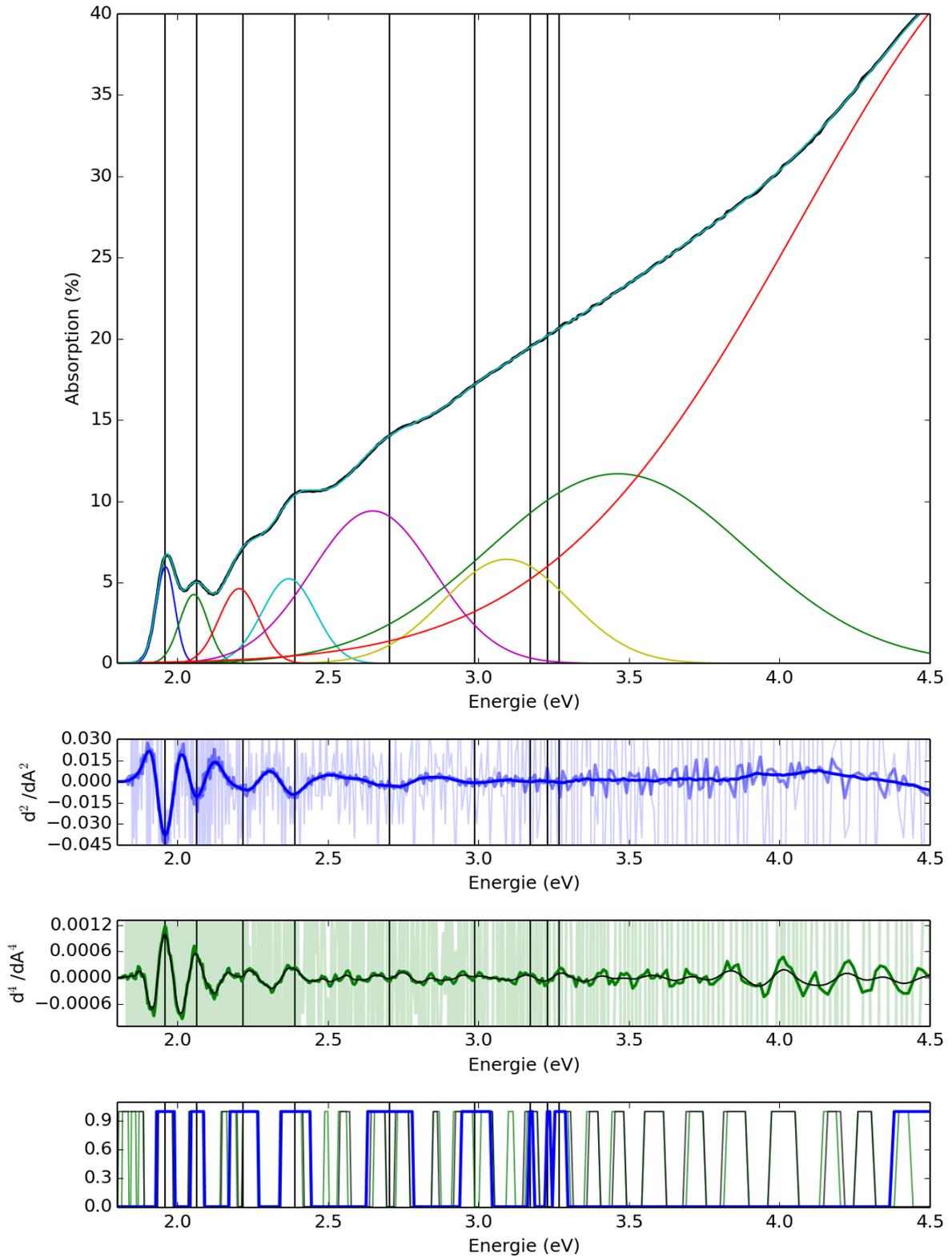


Figure 4.17 – Reconstruction du spectre d’absorption de nanosphères (CdSe)CdS dans une couche de PMMA avec une somme de gaussiennes avec la méthode des moindres carrés. La position de chaque gaussienne représentant une transition est initialement extraite des minimums de la dérivée seconde (maximums de la dérivée d’ordre 4).

mériques, les calculs quantiques, la méthode TMM avec des lois de mélange et des approches d'optimisation. Cependant, le développement des outils numériques (chp. 2 et 3) couplé aux moyens expérimentaux disponibles dans l'équipe devrait permettre l'implémentation d'une méthode d'extraction et de vérification des indices effectifs des nanostructures depuis des mesures d'absorption et d'ellipsométrie.

- [1] Hung-Ju LIN et al. « Optical properties of quantum dots layers : Application to photovoltaic solar cells ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), p. 652 –656. DOI : [10.1016/j.solmat.2012.12.005](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.12.005) (cf. p. 109, 119).
- [2] C. J. LAWRENCE. « The mechanics of spin coating of polymer films ». In : *Physics of Fluids* 31.10 (1988), p. 2786–2795. DOI : [10.1063/1.866986](https://doi.org/10.1063/1.866986) (cf. p. 110).
- [3] W.F. SMITH et J. HASHEMI. *Foundations of Materials Science and Engineering*. McGraw-Hill series in materials science and engineering. McGraw-Hill, 2003 (cf. p. 111).
- [4] S. M. SAYYAH, A. B. KHALIEL et H. MOUSTAFA. « Electronic Structure and Ground State Properties of PMMA Polymer : I. Step-By-Step Formation and Stereo-Regularity of the Polymeric Chain—AM1-MO Treatment ». In : *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 54.6 (2005), p. 505–518. DOI : [10.1080/00914030390278301](https://doi.org/10.1080/00914030390278301) (cf. p. 117).
- [5] J. KAISER et R.W. SCHAFER. « On the use of the IO-sinh window for spectrum analysis ». In : *Acoustics, Speech and Signal Processing, IEEE Transactions on* 28.1 (1980), p. 105–107. DOI : [10.1109/TASSP.1980.1163349](https://doi.org/10.1109/TASSP.1980.1163349) (cf. p. 117).
- [6] Z.-H. CHEN et al. « Exciton Polariton Contribution to the Stokes Shift in Colloidal Quantum Dots ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 115.13 (2011), p. 5286–5293. DOI : [10.1021/jp109608t](https://doi.org/10.1021/jp109608t) (cf. p. 118).
- [7] Wilfried G. J. H. M. van SARK et al. « Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 105.35 (2001), p. 8281–8284. DOI : [10.1021/jp012018h](https://doi.org/10.1021/jp012018h) (cf. p. 119).
- [8] B. O. DABBOUSI et al. « (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots. Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 101.46 (1997), p. 9463–9475. DOI : [10.1021/jp971091y](https://doi.org/10.1021/jp971091y) (cf. p. 119).
- [9] Ma HONG et al. « Size-dependent optical properties and carriers dynamics in CdSe/ZnS quantum dots ». In : *Chinese Physics B* 17.4 (2008), p. 1280 (cf. p. 119).
- [10] M. HOPMEIER et al. « Enhanced Dipole-Dipole Interaction in a Polymer Microcavity ». In : *Phys. Rev. Lett.* 82 (20 mai 1999), p. 4118–4121. DOI : [10.1103/PhysRevLett.82.4118](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4118) (cf. p. 119).
- [11] Anvar S. BAIMURATOV et al. « Level Anticrossing of Impurity States in Semiconductor Nanocrystals ». In : *Nature, Scientific Reports* 4.6917 (2014). DOI : [10.1038/srep06917](https://doi.org/10.1038/srep06917) (cf. p. 121).
- [12] F. PAPOFF et B. HOURAHINE. « Geometrical Mie theory for resonances in nanoparticles of any shape ». In : *Opt. Express* 19.22 (oct. 2011), p. 21432–21444. DOI : [10.1364/OE.19.021432](https://doi.org/10.1364/OE.19.021432) (cf. p. 122).
- [13] Joel van EMBDEN, Jacek JASINIENIAK et Paul MULVANEY. « Mapping the Optical Properties of CdSe/CdS Heterostructure Nanocrystals : The Effects of Core Size and Shell Thickness ». In : *Journal of the American Chemical Society* 131.40 (2009), p. 14299–14309. DOI : [10.1021/ja9030209](https://doi.org/10.1021/ja9030209) (cf. p. 122).
- [14] Victor I. KLIMOV. « Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 104.26 (2000), p. 6112–6123. DOI : [10.1021/jp9944132](https://doi.org/10.1021/jp9944132) (cf. p. 123).
- [15] A. M. SMITH, L. A. LANE et S. NIE. « Mapping the spatial distribution of charge carriers in quantum-confined heterostructures ». In : *Nature Communications* 5, 4506 (juil. 2014), p. 4506. DOI : [10.1038/ncomms5506](https://doi.org/10.1038/ncomms5506) (cf. p. 123, 124).

Conclusion et perspectives

Cette étude a porté sur l'évaluation de l'apport des effets quantiques pour le domaine du solaire photovoltaïque. Ce sujet exploratoire a été abordé en considérant les aspects théoriques. Nous avons donc développé les différents modèles et outils numériques qui semblaient nécessaire pour mener des études les plus complètes possibles. Les phénomènes physiques à considérer sont nombreux et concernent des notions différentes. Ainsi on considère des effets électriques, électroniques, optiques et thermodynamiques. Nous avons choisi les cellules hybrides organiques-inorganiques comme structures d'étude. Cela introduit des complications théoriques et pratiques supplémentaires dans le sens qu'il faut maîtriser deux types de matériaux différents, les polymères organiques et les nanosphères semiconductrices. Nous avons commencé une étude expérimentale portant sur des couches minces de polymère incorporant des nanosphères de différentes natures.

Modèles Numériques

Après avoir introduit le fonctionnement physique des effets photovoltaïques, nous avons présenté en détail les différents mécanismes de création et de collecte des charges électriques au sein de la couche active des cellules solaires à l'aide de modèles simples. Ce type de modèles, dérivant du modèle du bilan détaillé de Shockley-Queisser, est encore activement développé par la communauté [1], surtout en ce qui concerne les approches innovantes qui utilisent des nanostructures [2]. Pour l'étude de la couche active des cellules hybrides, nous utilisons un modèle empirique qui restreint le potentiel produit selon l'écart énergétique entre la position des bords de bandes des matériaux donneur et accepteur. On peut alors utiliser les effets de confinement quantique pour modifier la position des bords de bandes des nanosphères en fonction de leur taille et optimiser l'écart énergétique avec le polymère donneur.

Pour calculer la position des bords de bandes en fonction de la taille, nous avons développé une méthode balistique de résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Cette méthode est basée sur l'approximation de la masse effective. Nous l'avons choisie pour sa rapidité qui permet des études d'optimisation sur des structures variées et des matériaux différents. Nous avons focalisé notre attention sur les nanosphères semiconductrices mais les modèles développés sont également applicables à d'autres types de géométries telles que les puits ou les fils quantiques. Nous incluons une correction sur la masse effective pour prendre en compte la nonparabolicité des bandes et nous avons démontré l'amélioration de la précision apportée par cette correction. Nous avons ensuite utilisé ces calculs sur de nombreux matériaux pour déterminer quels matériaux et quelle taille de nanosphères utiliser pour un polymère organique donné.

Nous nous sommes ensuite intéressés à sur la détermination des propriétés optiques des nanostructures. Le modèle balistique permet de calculer les niveaux électroniques et nous avons validé les positions des niveaux par comparaison avec des valeurs expérimentales et des calculs issus de la littérature. Nous avons conclu que le modèle, bien que limité par le fait que l'on ne considère qu'un niveau isolé dans une seule bande, est néanmoins suffisant pour estimer des propriétés optiques en partant des propriétés électroniques. Pour cela, nous étudions les propriétés des transitions considérées comme des dipôles diélectriques. Nous avons également développé une approche thermodynamique pour évaluer la densité de charge sur les niveaux. Les différences

de densité de charges conduisent à des effets électrostatiques qui modifient les propriétés électronique. Nous utilisons un modèle auto-consistant de Schrödinger-Poisson pour tenir compte de ces effets. On calcule ensuite l'absorption des nanostructures en utilisant la règle d'or de Fermi. La connaissance de l'absorption est intéressante pour des applications photovoltaïques pour lesquelles on cherchera à la maximiser. Nous calculons également la permittivité diélectrique effective des nanostructures en sommant les déviations créées par les transitions dipolaires. Cet aspect est important car les propriétés optiques des nanostructures, notamment l'indice de réfraction complexe qui est relié à la permittivité sont encore mal définies. Nous avons ensuite étudié quels étaient l'effet de la dépolarisation et du couplage diélectrique entre les transitions sur l'absorption et nous avons montré que nous retrouvons des résultats de travaux de recherche récents sur les puits quantiques couplés.

Les calculs de toutes les équations présentées dans cette étude ont été implémentés. Les codes de calculs ont été écrits avec le langage Python ce qui permet de les prendre en main et les modifier facilement pour les compléter. Les approches numériques nous ont conduit à considérer de nombreux matériaux différents. Les paramètres matériaux récoltés dans la littérature au cours de la thèse ont été rassemblés au sein d'une base de données matériaux dont les valeurs et références sont disponibles pour tous sur une page interactive HTML/Javascript. Le code de la page ainsi que les données des paramètres matériaux sont également disponibles. Pour l'instant le format de fichier des données est du JSON, facilement utilisable depuis Python et Javascript mais il est projeté de proposer d'autres formats selon le développement futur de cet outil.

Perspectives

Les modèles développés au cours de la thèse sont génériques. Ils constituent la base d'une bibliothèque de codes d'étude des structures quantiques et peuvent être utilisés dans de nombreux cas de figures. La principale application est l'étude des dispositifs optoélectroniques, notamment les cellules solaires, mais ils peuvent convenir à d'autres domaines de recherche qui abordent de plus en plus souvent des aspects quantiques. En effet, la tendance actuelle est à la réduction de la taille des composants optoélectroniques et les propriétés particulières des matériaux à l'échelle nanométrique intéressent de nombreux domaines pour des applications très variées. On peut citer notamment les LED et les OLED, les lasers à cascades quantiques ou encore les couches de quantum dots qui améliorent la réponse spectrale des détecteurs dans les appareils photographiques ou les émetteurs dans les écrans de dernière génération. On remarque également l'utilisation croissante de nanoparticules pour des applications biologiques, en tant que marqueurs luminescents ou comme vecteurs de traitements en fonctionnalisant leurs surfaces par exemple.

Il serait intéressant de développer encore les codes afin d'obtenir un outil d'étude le plus complet possible et s'affranchir de l'utilisation de logiciels propriétaires coûteux fonctionnant en boîtes noires. Il faudrait se pencher sur l'association des calculs quantiques avec des calculs plus classiques tels que la matrice de transfert ou la méthode de Poisson-Schrödinger. Cela permettrait de traiter les mesures ellipsométriques plus précisément et de faire des études électriques avec la structure de bande. Les études démarrées, telles que la détermination et la validation précise des spectres RTA et de la permittivité effective des nanosphères semiconductrices doivent être testées de manière plus approfondie. L'influence des ligands, résultants de la synthèse chimique des nanosphères, sur les propriétés électroniques et le transport est également une étude à prendre en compte. Cet aspect prend en effet une part de plus en plus importante des études sur les cellules à boîtes quantiques. Les notions de transport des charges, dans tout le volume, prenant en compte la dispersion des nanosphères, seraient également intéressantes pour étudier les cellules hybrides. Le couplage de boîtes quantiques permet de réaliser des objets quantiques constituant des molécules artificielles. La modélisation des propriétés de ces objets ouvrirait certainement la voie à de nombreuses innovations.

Etudes expérimentales

Après avoir utilisé nos modèles dans une optique prédictive pour évaluer quelles seraient les associations idéales de matériaux dans la couche active des cellules solaires hybrides, nous les avons ensuite utilisés pour expliquer différents phénomènes observés expérimentalement rapportés dans la littérature. Nous avons finalement réalisé des mesures expérimentales sur des couches minces d'un polymère organique incorporant des nanosphères de différents types et natures. Le polymère utilisé est le PMMA que l'on a choisi pour sa transparence. Nous avons utilisé des nanosphères massives en PbS et des structures (cœur)coquille de (CdSe)CdS et de (CdSe)ZnS. Nous avons réalisés des mesures d'épaisseur par profilométrie optique et mécanique, des mesures des spectres RTA par spectrophotométrie, de la photoluminescence à température ambiante et de la spectroscopie ellipsométrique. Nous avons réalisé de nombreuses mesures pour nous familiariser avec les appareils. Des outils numériques de traitement de résultats ont été développés pour chaque type de caractérisation. Le but de la campagne de mesures était la détermination précise de l'absorption intrinsèque des nanosphères pour pouvoir étudier les derniers modèles développés.

Les mesures d'absorption permettent de retrouver les propriétés des transitions électroniques des structures d'étude. Nous avons tout d'abord utilisé nos calculs pour estimer les dimensions des nanoparticules et l'épaisseur de la coquille avec des calculs variationnels. Nous avons notamment validé l'épaisseur des coquilles des échantillons (CdSe)ZnS de différentes tailles. Nous avons ensuite présenté la méthode d'extraction de la position et des forces des oscillateurs associés aux transitions des échantillons de (CdSe)CdS.

Perspectives

Les études expérimentales sont encore au stade de développement, de nombreuses mesures sont à réaliser. Il reste notamment à utiliser les résultats des mesures ellipsométriques pour déterminer la permittivité diélectrique effective des structures quantiques. Nous avons obtenu expérimentalement les propriétés optiques de couches avec des boîtes quantiques. Il reste à effectuer plus de mesures et d'analyses expérimentales sur des couches avec un polymère donneur pour être sûr des propriétés de la couche active afin de réaliser les cellules hybrides que nous aurons préalablement sélectionnées par alignement de bande. Pour compléter la métrologie sur couches, on peut réaliser des mesures électriques, optiques et structurales (imagerie AFM ou microscopie électronique), afin d'avoir tous les éléments pour étudier la couche au sein d'un dispositif photovoltaïque. Cela permet notamment d'analyser les mesures PV plus classiques, comme le comportement courant-tension $I(V)$ ou le rendement quantique externe EQE. Les savoirs dans l'équipe en terme de dépôts de couches minces de matériaux organiques conducteurs seront alors utiles pour l'incorporation des QDs et la réalisation d'une cellule fonctionnelle. Les aspects chimiques tels que le choix du solvant des mélanges ou la passivation des surfaces sont également à considérer.

Bilan et futures voies de développement

Pour conclure de manière plus générale, cette thèse a permis le développement de nombreux outils numériques qui sont utilisables pour de nombreux aspects des travaux de l'équipe. Ils permettent notamment d'étudier les propriétés optiques des échantillons si l'on connaît leurs dimensions et certaines de leurs propriétés fondamentales. Ce sujet exploratoire a nécessité de passer beaucoup de temps sur les modèles et les différents outils. Il reste encore à développer ces outils, notamment sur les aspects électriques de transport des charges et les propriétés optiques des nanostructures qui sont encore déterminés de façon empiriques dans la littérature. La réalisation de mesures expérimentales poussées couplée à des modèles numériques n'a pas pu être conduite dans le temps imparti à la thèse mais tous les éléments pour obtenir un modèle consistant sont présents. Ce modèle doit encore être utilisé sur des couches actives de cellules

photovoltaïques hybrides qui seront réalisées dans l'équipe. Les modèles numériques et les différentes données rassemblées au cours de la thèse permettent toutefois l'exploration de nombreux phénomènes physiques qui concernent l'absorption, le couplage et l'alignement des bandes de structures optoélectroniques.

- [1] Alexis VOSSIER et al. « Approaching the Shockley-Queisser limit : General assessment of the main limiting mechanisms in photovoltaic cells ». In : *Journal of Applied Physics* 117.1 (2015), p. -. DOI : [10.1063/1.4905277](https://doi.org/10.1063/1.4905277) (cf. p. [129](#)).
- [2] Yunlu XU, Tao GONG et Jeremy N. MUNDAY. « The generalized Shockley-Queisser limit for nanostructured solar cells ». In : *Nature, Scientific Reports* 5.13536 (2015), p. -. DOI : [10.1038/srep13536](https://doi.org/10.1038/srep13536) (cf. p. [129](#)).

Annexe A

Matrice de transfert (TMM)

La formulation de la méthode de la matrice de transfert, aussi appelée méthode d'Abelès [1], est celle de Pettersson [2]. Dans sa publication il l'utilise pour modéliser le photocourant dans les couches minces organiques. Les variables d'entrées sont les dimensions de la structure ainsi que la permittivité ou l'indice de réfraction effectifs des matériaux de l'empilement. Cette méthode optique permet de calculer les spectres de réflectance, transmittance et absorbance d'une structure multicouche et la répartition des champs de manière générale.

Cette méthode est basée sur le fait que l'amplitude des ondes transmises a et réfléchies b depuis un premier milieu jusqu'au dernier milieu N d'un multicouche est contenue dans une matrice de transfert.

$$(A.1) \quad \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} = T^{\text{tot}} \begin{pmatrix} a_N \\ b_N \end{pmatrix}$$

matrice de transfert

La matrice de transfert entre deux milieux est le produit des matrices d'interfaces connectées par des matrices de propagations.

$$(A.2) \quad T^{\text{tot}} = \left(\prod_{k=1}^{k=N} I_{k-1} P_{k-1,k} \right) \dot{I}_k$$

matrice de l'interface

La matrice décrivant l'interface d'indice k entre deux matériaux représente sa réflexion et sa transmission au travers des coefficients de Fresnel. Ces coefficients s'expriment différemment suivant que l'onde incidente est polarisée parallèlement (polarisation p ou TM, équation A.5) ou perpendiculairement (polarisation s ou TE, équation A.4).

$$(A.3) \quad I_k = \frac{1}{t_{s,p}} \begin{pmatrix} 1 & r_{s,p} \\ r_{s,p} & 1 \end{pmatrix}$$

coefficients de Fresnel

Les coefficients de Fresnel sont les fractions réfléchi et transmise de la lumière par une interface entre un milieu i et un milieu j des composantes parallèles (p , TM) ou perpendiculaires (s , TE).

$$(A.4) \quad r_s = \frac{\tilde{q}_i - \tilde{q}_j}{\tilde{q}_i + \tilde{q}_j} \quad \text{et} \quad t_s = \frac{2\tilde{q}_i}{\tilde{q}_i + \tilde{q}_j}$$

$$(A.5) \quad r_p = \frac{\tilde{n}_j^2 \tilde{q}_i - \tilde{n}_i^2 \tilde{q}_j}{\tilde{n}_j^2 \tilde{q}_i + \tilde{n}_i^2 \tilde{q}_j} \quad \text{et} \quad t_p = \frac{2\tilde{n}_i \tilde{n}_j \tilde{q}_i}{\tilde{n}_j^2 \tilde{q}_i + \tilde{n}_i^2 \tilde{q}_j}$$

loi de Snell-Decartes

La loi de Snell-Decartes donne l'angle réfracté d'un faisceau incident sur une interface avec un matériau d'indice de réfraction (complexe) différent.

$$(A.6) \quad \tilde{q}_k = \tilde{n}_k \cos \phi_k = \sqrt{\tilde{n}_k^2 - \tilde{n}_0^2 \sin^2 \phi_0}$$

matrice de propagation

La matrice de propagation représente l'amplitude d'une onde d'énergie λ se propageant dans une couche k homogène d'indice de réfraction \tilde{n}_k et d'épaisseur d_k avec une incidence ϕ et une phase b_k .

$$(A.7) \quad P_{k,k+1} = \begin{pmatrix} e^{ib_k} & 0 \\ 0 & e^{-ib_k} \end{pmatrix}$$

$$(A.8) \quad b_k = \frac{2\pi}{\lambda} d_k \tilde{q}_k$$

coefficients RTA

Les coefficients de reflexion et de transmission peuvent être calculés à partir des éléments de la matrice de transfert.

$$(A.9) \quad R = \left| \frac{T_{21}^{\text{tot}}}{T_{11}^{\text{tot}}} \right|^2 \quad \text{et} \quad T = \left| \frac{1}{T_{11}^{\text{tot}}} \right|^2 \quad \text{et} \quad A = 1 - R - T$$

Pour une lumière non-polarisée, R et T sont obtenus en moyennant les contributions des deux polarisations.

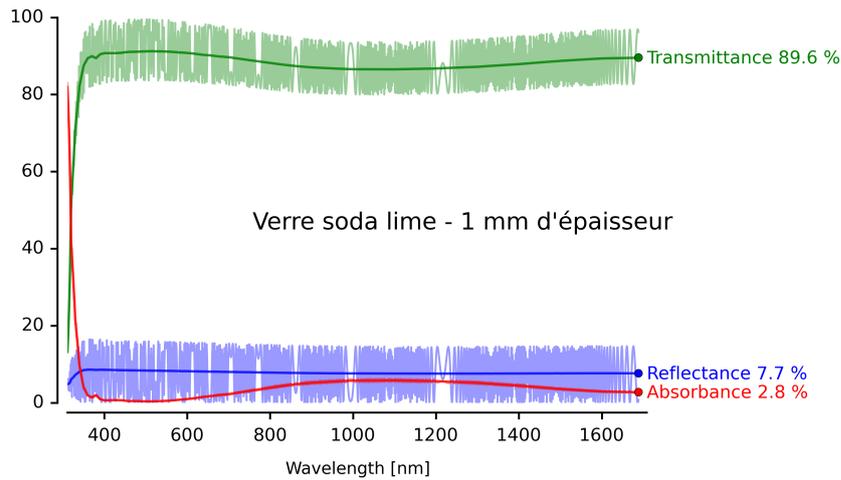
$$(A.10) \quad R, T = \frac{R_s, T_s + R_p, T_p}{2}$$

Prise en compte de couches incohérentes

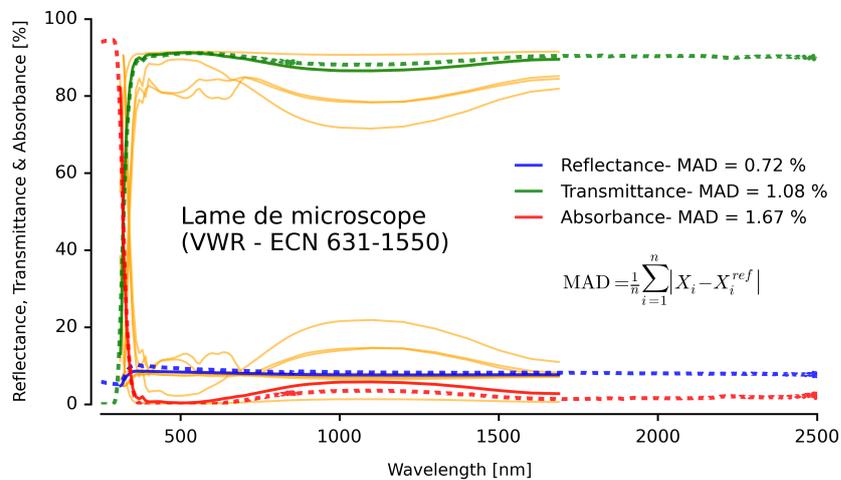
Cette méthode optique permet de retrouver le spectre RTA d'un empilement de couches mais assume des substrats infini. Pour prendre en compte la dimension des substrats dans les calculs on ajoute une correction sur la phase et l'on calcul pour plusieurs angles de déphasage Φ_c (généralement 0° , 240° et 360° suffisent) en prenant la moyenne des résultats [3].

$$(A.11) \quad \tilde{q}_k = \tilde{q}_k - \sin \Phi_c$$

On représente l'effet de l'amélioration sur la figure [A.1a](#). On y représente le calcul TMM sur les substrats de verre d'épaisseur 1 mm. On ne peut pas considérer ce substrat incohérent seul car on ne peut pas calculer la réponse optique d'un empilement de deux milieux infinis. Le calcul sur une dimension finie de 1 mm produit des oscillations que l'on peut moyennner par le calcul de différents angles de déphasages.



(a) Possibilité de calcul TMM des spectre RTA des couches incohérentes.



(b) Choix automatisé des indices à utiliser par comparaison expérimentale.

Figure A.1 – Le calcul TMM de substrats nus de dimension finie produit des oscillations (a). On utilise la moyenne de plusieurs calculs déphasés pour s'affranchir de cette limitation. On sélectionne un jeu de donnée des indices du matériau provenant de RefractiveIndex.Info en réduisant la déviation moyenne (MAD) par comparaison automatisée si l'on fournit une mesure RTA expérimentale.

Cette méthode nécessite l'utilisation d'indices de réfraction dépendant en longueur d'onde, nous utilisons la base de données de RefractiveIndex.Info et nous avons automatisé le choix d'indice si plusieurs indices existent pour un matériau et que l'on possède des mesures RTA. Cet aspect est représenté sur la figure A.1b. La mesure est en pointillés, le calcul pour des indices différents en traits pleins. Ceux que l'on ne sélectionne pas (moyenne des déviations MAD non-minimale) sont en jaune.

L'implémentation de cette méthode tenant compte du substrat incohérent a été utilisée pour des études sur les électrodes transparentes qui ont conduit à la publication d'un proceeding d'une conférence internationale [4] et un article de journal [5] dont je suis co-auteur. Elle peut de plus servir à étudier les aspects de répartition des champs à l'intérieur des empilements de couches et servir comme modèle à utiliser pour extraire les indices effectifs des couches de mesures ellipsométriques.

- [1] ABELÈS, FLORIN. « La théorie générale des couches minces ». In : *J. Phys. Radium* 11.7 (1950), p. 307–309. DOI : [10.1051/jphysrad:01950001107030700](https://doi.org/10.1051/jphysrad:01950001107030700) (cf. p. [133](#)).
- [2] Leif A. A. PETTERSSON, Lucimara S. ROMAN et Olle INGANÄS. « Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films ». In : *Journal of Applied Physics* 86.1 (1999), p. 487–496. DOI : [10.1063/1.370757](https://doi.org/10.1063/1.370757) (cf. p. [133](#)).
- [3] Rudi SANTBERGEN, Arno H.M. SMETS et Miro ZEMAN. « Optical model for multilayer structures with coherent, partly coherent and incoherent layers ». In : *Opt. Express* 21.S2 (mar. 2013), A262–A267. DOI : [10.1364/OE.21.00A262](https://doi.org/10.1364/OE.21.00A262) (cf. p. [134](#)).
- [4] Adrien BOU et al. *Numerical and experimental study of SnOx | Ag | SnOx multilayer as indium-free transparent electrode for organic solar cells*. 2014. DOI : [10.1117/12.2039067](https://doi.org/10.1117/12.2039067) (cf. p. [135](#)).
- [5] A. BOU et al. « Indium tin oxide-free transparent and conductive electrode based on SnOx | Ag | SnOx for organic solar cells ». In : *Journal of Applied Physics* 116.2 (2014), p. –. DOI : [10.1063/1.4886225](https://doi.org/10.1063/1.4886225) (cf. p. [135](#)).

Résumé

Cette thèse réalisée au sein de l'équipe OPTO-PV du laboratoire IM2NP porte sur l'étude des propriétés particulières des nanostructures de petites dimensions pour des applications optoélectroniques. Ainsi, leur utilisation dans des cellules solaires photovoltaïques, permet d'en augmenter l'efficacité et de réduire leur coût. Après avoir étudié les différentes technologies photovoltaïques et les stratégies d'utilisation de nanostructures, nous avons choisi les cellules hybrides organiques - nanosphères semiconductrices comme structures d'étude. Nous avons alors développé une approche numérique de détermination des propriétés optoélectroniques des boîtes quantiques. Cette méthode de calcul rapide nécessite peu de paramètres et est suffisamment précise pour une utilisation à la fois prédictive et explicative. Cela nous permet de déterminer les propriétés électroniques avec l'approximation de la masse effective en la modifiant pour tenir compte de la non parabolicité des bords de bande. Nous nous servons ensuite des résultats pour évaluer les propriétés optiques, particulièrement l'absorption qui joue un rôle important dans le processus photovoltaïque. Nous prenons en compte des aspects thermodynamiques et nous étudions l'effet du confinement quantique des charges sur le comportement optoélectronique de nanostructures de différents types : multipuits couplés, fils de section circulaire et boîtes sphériques. Nous montrons de plus les effets de couplage diélectriques entre les électrons pour estimer les structures de bande à l'équilibre. La réalisation et la caractérisation expérimentale de couches minces organiques de PMMA incorporant des nanosphères homogènes et de structure (cœur)coquille composées de différents matériaux semiconducteurs posent les bases de l'étude de couches actives hybrides pour la réalisation de cellules solaires performantes.

Mots clés : photovoltaïque, nanostructures, optimisation, électronique, optique, confinement quantique

Abstract

This thesis was conducted in the OPTO-PV team of the IM2NP laboratory. Its aim is to study the peculiar properties of low-dimensional nanostructures for use in optoelectronic applications. For photovoltaics in particular, they can be used for the realization of innovative devices with theoretical high efficiencies at low costs. After we evaluated the various technologies and phenomena that can be used in nanostructured photovoltaics, we decided to choose an hybrid organic polymer - inorganic quantum dots solar cell as study structure. We then developed a numerical approach to determine the intrinsic properties of quantum dots. Such fast methods require few parameters so that we can conduct predictive and explicative studies. We start with the evaluation of the electronic properties under the effective mass approximation that we modify to take into account the non parabolicity of the energy bands. We then derive the optical properties with emphasis on absorption that plays an important role in the photovoltaic process. We also take thermodynamic effects into account and we use the quantum confinement of the charges to determine the optoelectronic behavior of various nanostructures : coupled quantum wells, circular cross-section quantum wires and spherical dots. We show the influence of dielectric coupling between charges to estimate the band diagram at equilibrium. We made and characterized PMMA thin-films containing homogeneous and (core)shell quantum dots, establishing the base to study hybrid active layers for efficient solar cells.

Key words : photovoltaics, nanostructures, optimization, electronics, optics, quantum confinement